

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

CENTRO TECNOLÓGICO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Luiz Fernando Rambalducci Dalla

Análise experimental da tensão mínima para escoamento de materiais viscoplásticos em tubos: Carbopol e óleo parafínico gelificado

Vitória - ES

2018

Luiz Fernando Rambalducci Dalla

**Análise experimental da tensão mínima para
escoamento de materiais viscoplásticos em tubos:
Carbopol e óleo parafínico gelificado**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica.

Universidade Federal do Espírito Santo – UFES

Centro Tecnológico

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica

Orientador: Edson José Soares

Coorientador: Renato do Nascimento Siqueira

Vitória - ES

2018

Luiz Fernando Rambalducci Dalla

Análise experimental da tensão mínima para escoamento de materiais viscoplásticos em tubos: Carbopol e óleo parafínico gelificado

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica.

Trabalho aprovado. Vitória - ES, 30 de Abril de 2018:

Edson José Soares

Orientador

Universidade Federal do Espírito Santo

Renato do Nascimento Siqueira

Coorientador

Instituto Federal do Espírito Santo

André Luiz de Castro Machado

Examinador Externo

Petrobras

Fabio de Assis Ressel Pereira

Examinador Interno

Universidade Federal do Espírito Santo

Vitória - ES

2018

Agradecimentos

Agradeço a Deus por me conceder saúde para desenvolver esse trabalho;

Agradeço à minha família, em especial aos meus pais, Fernando e Mônica, e ao meu irmão, Carlos Eduardo, sempre me incentivando a buscar meus sonhos.

Agradeço à minha namorada, Kamila, pelo incentivo, companheirismo e pela compreensão dos momentos de ausência.

Agradeço à minha tia Angela e minha avó Maria José pelo apoio incondicional nos momentos mais difíceis dessa jornada.

Agradeço ao professor e orientador, Edson José Soares, pela disponibilidade e preocupação com a qualidade do trabalho, sempre buscando a excelência. Agradeço imensamente pelas críticas, sempre construtivas no sentido de promover melhorias e aprendizado.

Agradeço ao professor e coorientador, Renato Nascimento Siqueira, pela orientação no projeto e montagem do aparato experimental. Agradeço também pelo incentivo constante durante a realização do trabalho.

Agradeço aos colegas do LabReo, Leandro Mota Leal, Alexandre Quintino, Gustavo Sandoval, Rhafhael Milanezi e Gabriel Vargas pela amizade e compartilhamento de conhecimentos.

Agradeço à secretária do programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Andréia Eyng, pela atenção e disposição para ajudar.

Por fim, agradeço ao meu gerente Carlos Roberto Neves de Souza por sua compreensão, que permitiu a continuidade dos meus estudos e pelo incentivo a buscar novas competências.

Resumo

O reinício de escoamento de petróleo parafínico é um problema de extrema gravidade no âmbito da garantia de escoamento. Após um período de parada na produção, as parafinas se precipitam e o óleo começa a se comportar como um material não newtoniano. Na verdade, ele se comporta como um material viscoelastoplástico e tixotrópico. Para o reinício de escoamento, o aspecto viscoplástico é o mais importante. A pressão mínima necessária para reiniciar o escoamento deve ser prevista. Para isso é comum utilizar-se a relação, $\Delta P = 4\tau_0 L/D$ onde L e D são, respectivamente, o comprimento e o diâmetro do tubo e τ_0 é a tensão limite de escoamento do petróleo obtida por reometria. Este trabalho avaliou o quão realista é essa expressão, uma vez que ela não considera, por exemplo, o fenômeno de deslizamento na parede. Foi utilizado um aparato experimental composto por um pistão que desloca o material viscoplástico dentro de um tubo. A tensão crítica para iniciar o escoamento foi comparada com a tensão limite de escoamento através do fator de deslizamento $FD = (\tau_0 - \tau_c)/\tau_0$. Os ensaios foram realizados para Carbopol e Petróleo parafínico. Para o Carbopol a tensão crítica obtida na bancada foi menor do que a tensão limite de escoamento no caso do tubo liso. Entretanto, utilizando uma superfície interna rugosa, o fator de deslizamento reduz, indicando que o deslizamento é um fenômeno importante no reinício de escoamento do Carbopol. Nos ensaios com petróleo parafínico, foram testadas duas temperaturas iniciais de aquecimento 50 °C e 60 °C. Verificou-se uma boa concordância entre a tensão crítica obtida na bancada e a tensão limite de escoamento. Os resultados indicaram que o mecanismo de quebra da estrutura gelificada ocorre por falha adesiva e, nesse caso, a equação acima fornece uma estimativa razoável da pressão necessária para reiniciar o escoamento.

Palavras-chave: Carbopol. Petróleo parafínico. Tensão limite de escoamento. Reinício de escoamento. Deslizamento.

Abstract

The restart of paraffinic oil flow is a problem of extreme severity in the scope of flow assurance. After a period of production stoppage, the paraffins precipitate and the oil begins to behave as a non-newtonian material. In fact, it behaves as a viscoelastoplastic and thixotropic material. In order to resume flow, the viscoplastic aspect is the most important. The minimum pressure required to restart the flow must be predicted. For that purpose it is common to use the relation, $\Delta P = 4\tau_0 L/D$, where L and D are respectively the length and diameter of the pipe and τ_0 is the yield stress. This work evaluates how realistic this expression is, since it does not consider, for example, slip phenomenon at the wall. An experimental apparatus is used, consisting of a piston that pushes the oil inside a tube. The critical stress to start flow is compared to the yield stress by using the slipping factor $SF = (\tau_0 - \tau_c)/\tau_0$. For carbopol, the critical stress obtained on the bench was lower than the yield stress measured on the rheometer for the case of a smooth pipe. Nonetheless, using a rough inner surface, the SF reduces, being an indication that the slip effect is important to the carbopol flow restart. In the tests with paraffinic petroleum, two initial heating temperatures were evaluated 50 °C and 60 °C. A good concordance was verified between the critical tension obtained in the bench and yield stress. The results indicated that the mechanism of gelled structure breaking is the adhesive failure and, in this case, the above equation provides a good estimate of the pressure required to restart the flow.

Keywords: Carbopol. Waxy crude oil. Yield stress. Start-up. Slip.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Sistema de produção <i>offshore</i> com poços produtores, linhas submarinas de coleta, unidade de produção e oleoduto de exportação.	13
Figura 2 – Comparativo entre as <i>flowcurves</i> para os modelos apresentados.	18
Figura 3 – Análogo mecânico para um material viscoelastoplástico tixotrópico	20
Figura 4 – Mecanismo de deslizamento.	21
Figura 5 – Aparatos experimentais para avaliação do escoamento de Carbopol.	23
Figura 6 – Aparatos experimentais para avaliação do reinício de escoamento de petróleo parafínico gelificado.	26
Figura 7 – Balanço de forças para escoamento em um tubo.	29
Figura 8 – Esquemático do aparato experimental	31
Figura 9 – Aparato experimental em operação.	33
Figura 10 – Esquemático das temperaturas durante um ensaio de medição de tensão limite de escoamento de petróleo parafínico.	34
Figura 11 – Esquemático das forças atuantes no êmbolo	36
Figura 12 – Comparativo entre pressão medida e pressão calculada.	37
Figura 13 – Esquemático do tubo preenchido com fluido.	38
Figura 14 – Encolhimento do petróleo.	39
Figura 15 – Comparativo entre temperatura do banho e temperatura no interior do tubo. .	40
Figura 16 – Resultados experimentais e ajuste do modelo Herchel-Bulkley - <i>Flowcurves</i> para as soluções de Carbopol 1%, 5% 7,5 % e 10%.	41
Figura 17 – <i>Flowcurve</i> - ESP04 - Avaliação da TLE para diferentes temperaturas iniciais de aquecimento da amostra (T_i).	43
Figura 18 – Velocidade do pistão em função da tensão aplicada - Carbopol 1%	44
Figura 19 – Velocidade do pistão em função da tensão aplicada - Carbopol 5%.	45
Figura 20 – Velocidade do pistão em função da tensão aplicada - Carbopol 7.5%.	46
Figura 21 – Velocidade do pistão em função da tensão aplicada - Carbopol 10%	47
Figura 22 – Velocidade do pistão x Tensão imposta - Óleo ESP-04 - $T_i = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$	50
Figura 23 – <i>Plug</i> de óleo gelificado - ESP-04 - $T_i = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$	50
Figura 24 – Velocidade do pistão x Tensão imposta - Óleo ESP-04 - $T_i = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$	51
Figura 25 – <i>Plug</i> de óleo gelificado - ESP-04 - $T_i = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$	52

Lista de tabelas

Tabela 1 – Propriedades do petróleo ESP-04	35
Tabela 2 – Caracterização reológica do Carbopol - Resumo	42
Tabela 3 – Reinício de Escoamento do Carbopol - Resumo.	47
Tabela 4 – Ensaio de Reinício de Escoamento do Petróleo - Resumo	52

Lista de abreviaturas e siglas

ANM	Árvore de Natal Molhada
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
FNG	Fluido Newtoniano Generalizado
GARESC	Garantia de Escoamento
PF	Ponto de Fluidez
PIV	<i>Particle Image Velocimetry</i>
SARA	Saturados Aromáticos Resinas Asfaltenos
TIAC	Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais
TLE	Tensão Limite de Escoamento

Lista de símbolos

ρ	Massa específica
τ_0	Tensão Limite de Escoamento
η	Viscosidade aparente
K	Índice de consistência
n	Índice de comportamento
τ_{0d}	Tensão limite de escoamento dinâmica
$\dot{\gamma}_{0d}$	Taxa de cisalhamento correspondente à TLE dinâmica
η_0	Viscosidade no patamar newtoniano do modelo SMD
D	Diâmetro do tubo
τ_w	Tensão de cisalhamento na parede
m_h	Massa da haste
F_{at}	Força de atrito
L	Comprimento do tubo
z	Posição
l	Comprimento da lixa
e	Espessura da lixa
D_h	Diâmetro da haste
γ	Deformação
$\dot{\gamma}$	Taxa de deformação
τ	Tensão
$\dot{\underline{\underline{\gamma}}}$	Tensor taxa de deformação
$\dot{\underline{\underline{\tau}}}$	Tensor extra-tensão
g	Aceleração da gravidade

P	Pressão aplicada ao êmbolo
p	Pressão
G'	Módulo elástico
G''	Módulo viscoso
T_0	Temperatura inicial da amostra de petróleo
T_i	Temperatura de aquecimento da amostra de petróleo
T_f	Temperatura fina da amostra de petróleo
\dot{T}	Taxa de resfriamento do petróleo
Δt_i	Tempo de manutenção do aquecimento da amostra
Δt_f	Tempo de manutenção da amostra resfriada
u_s	Velocidade de deslizamento
β	Coefficiente de deslizamento
n_s	Índice <i>power-law</i> do fluido contido na camada de deslizamento
δ	Espessura da camada de deslizamento
K_s	Índice de consistência do fluido contido na camada de deslizamento
λ	Parâmetro de estrutura

Sumário

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	Motivação	12
1.2	Revisão Bibliográfica	15
1.2.1	Materiais não newtonianos	15
1.2.2	Carbopol	21
1.2.3	Petróleo Parafínico	24
1.3	Descrição do problema	29
2	ABORDAGEM EXPERIMENTAL	31
2.1	Equipamentos Utilizados	31
2.2	Caracterização Reológica	34
2.3	Procedimento Experimental	36
3	RESULTADOS	41
3.1	Caracterização Reológica	41
3.2	Ensaio na Bancada - Carbopol	43
3.3	Ensaio na Bancada - Petróleo Parafínico	49
4	CONCLUSÕES	54
5	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	55
	REFERÊNCIAS	56

1 Introdução

1.1 Motivação

O crescimento econômico e populacional resulta em uma demanda energética mundial crescente. Apesar do desenvolvimento de novas fontes energéticas, o petróleo e o gás natural representam uma parcela significativa da matriz energética mundial e continuarão importantes nos próximos anos. Em 2016 essas duas fontes energéticas foram responsáveis por mais de 50 % da matriz energética do planeta [1].

Estima-se que aproximadamente 20 % das reservas de petróleo mundiais correspondem a petróleos parafínicos [2]. Desde o início da exploração de petróleo, os reservatórios que se encontram localizados *onshore* ou *offshore* em águas rasas já foram intensivamente explorados. Por outro lado, os reservatórios remanescentes situam-se em locais com condições ambientais extremas, como é o caso das jazidas situadas *offshore* em águas ultra profundas (profundidades maiores do que 1500 m). Nesse cenário, o petróleo é submetido a condições extremas de pressão e temperatura ao longo do escoamento, comportando-se como um fluido não newtoniano em alguns casos.

O petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos. Nos poços produtores, o escoamento é multifásico pois o petróleo escoar concomitantemente com a água e o gás. Garantir o escoamento desta mistura multifásica complexa requer uma série de estudos, tanto na fase de projeto quanto na fase de operação de um sistema de produção de petróleo. Nesse contexto, surgiu a necessidade de definição de uma disciplina técnica para analisar esse escoamento complexo, a Garantia de Escoamento (GARESC), termo cunhado no Brasil na década de 80.

A garantia de escoamento é responsável pela realização de metas de produção ao longo da vida produtiva de um sistema de elevação e escoamento de petróleo - desde o reservatório até o ponto de interesse - prevendo, prevenindo, mitigando e remediando os problemas originados pelo comportamento das substâncias transportadas: gases, líquidos e sólidos; separados ou em escoamento multifásico [3]. A garantia de escoamento abrange o estudo de diversos fenômenos: formação de hidratos, deposição de parafinas, gelificação, emulsões, erosão, golfadas severas, precipitação de incrustações salinas, asfaltenos e naftenatos [4]. O escoamento de petróleo parafínico gelificado é o fenômeno no escopo da garantia de escoamento investigado neste trabalho.

As parafinas correspondem aos hidrocarbonetos saturados de cadeias longas e alto peso molecular. As parafinas solidificam formando cristais quando a temperatura do fluido atinge valores abaixo da Temperatura Inicial de Aparecimento dos Cristais (TIAC). Em temperaturas acima da TIAC,

as parafinas estão dissolvidas no óleo e esse em geral apresenta um comportamento newtoniano, sem apresentar maiores dificuldades ao escoamento. Por outro lado, em temperaturas abaixo da TIAC a cristalização das parafinas pode resultar em dois problemas distintos: a deposição de parafinas nas paredes da tubulação e a gelificação do fluido. Portanto, conhecer o comportamento da temperatura ao longo do sistema de produção é fundamental para a previsão e para definição das estratégias de prevenção desses problemas.

A Figura 1 retrata um sistema típico de produção de petróleo *offshore* composto pelos poços produtores, linhas submarinas de coleta, unidade de produção e oleoduto.

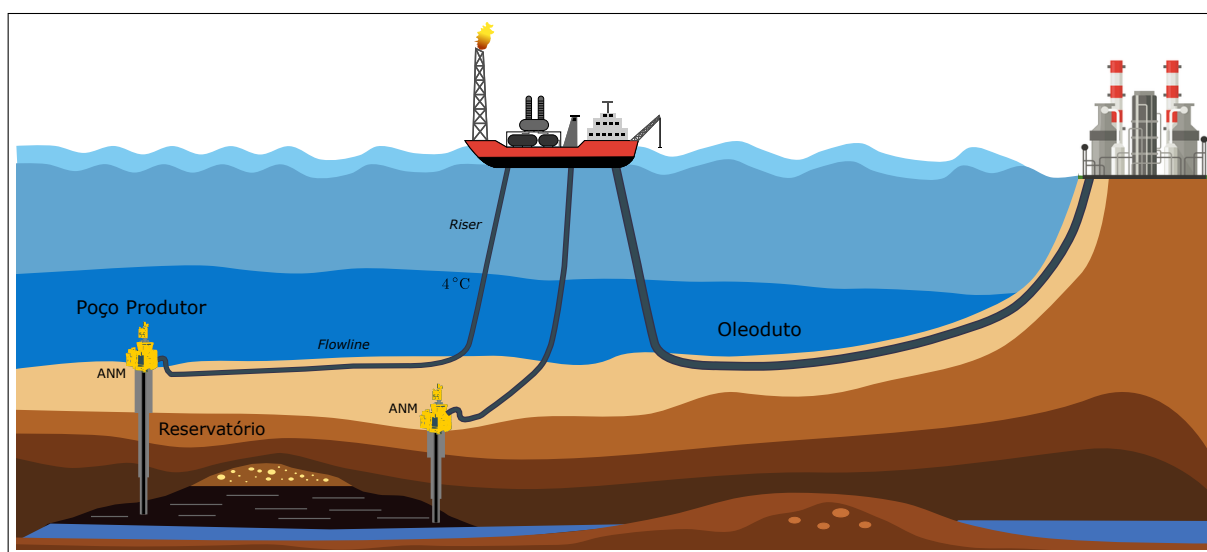


Figura 1 – Sistema de produção *offshore* com poços produtores, linhas submarinas de coleta, unidade de produção e oleoduto de exportação.

O escoamento do petróleo inicia na rocha reservatório onde os fluidos contidos a alta pressão e temperatura no meio poroso escoam em direção ao poço produtor. O escoamento prossegue no interior do poço produtor até atingir a Árvore de Natal Molhada (ANM) localizada no leito marinho. Até esse ponto, o escoamento ocorre em temperaturas elevadas devido à alta temperatura da rocha reservatório e ao gradiente geotérmico. Por outro lado, a jusante da ANM os fluidos escoam pelas linhas submarinas de coleta passando por um trecho *flowline* predominantemente horizontal cedendo calor para as vizinhanças, pois o ambiente marinho encontra-se a uma temperatura de 4 °C para profundidades superiores a 800 m. No trecho *riser*, apesar de este apresentar temperaturas ambiente mais elevadas, os fluidos sofrem um processo de resfriamento, ocasionado predominantemente pela expansão do gás provocada por sua despressurização.

A deposição de parafinas ocorre quando a temperatura do fluido em um determinado trecho do sistema de coleta é menor do que a TIAC e maior do que a temperatura ambiente. Esse fenômeno ocorre tipicamente em regime permanente e é governado pelo gradiente radial de temperatura que provoca um gradiente de concentração, resultando na difusão das parafinas em direção à parede das tubulações. Os depósitos parafínicos reduzem gradativamente o diâmetro interno, incrementando a perda de carga, o que resulta em uma redução da vazão de produção, implicando

em perdas de produção e na necessidade de paradas frequentes do sistema para procedimentos de remoção dos depósitos.

O fenômeno da gelificação ocorre principalmente quando o sistema submarino de produção sofre uma parada. Nesse caso, os fluidos contidos nas linhas submarinas ficam confinados e sofrem um processo de resfriamento que no caso limite, aguardando-se tempo suficiente, pode prosseguir até atingir o equilíbrio térmico com o ambiente marinho. Durante o resfriamento as parafinas solidificam gradativamente formando uma micro-estrutura que implica em alterações reológicas no comportamento do fluido, sendo a alteração mais evidente o aparecimento de uma Tensão Limite de Escoamento (TLE).

Para reiniciar o escoamento é necessário remover o fluido gelificado das linhas submarinas. Esse procedimento pode ser realizado de várias formas: a primeira delas é utilizando a própria energia de pressão disponível do poço para promover o deslocamento do gel. Uma outra forma de promover a remoção do fluido gelificado é fazer o uso da energia de pressão cedida por uma bomba que desloca um fluido newtoniano, em geral diesel, via linha de serviço passando pela ANM e retornando pela linha de produção.

O comportamento não newtoniano do petróleo em baixas temperaturas implica em uma série de complexidades no projeto e na operação dos sistemas de produção submarinos. Um problema de especial interesse é a avaliação da pressão mínima requerida para reiniciar o escoamento em uma linha de coleta submarina preenchida com petróleo parafínico gelificado. Essa pressão mínima requerida tem impacto no dimensionamento dos dutos submarinos e instalações de superfície, que devem ser projetados para que seja possível remover o material gelificado dos dutos submarinos.

Nos seguintes cenários o problema do reinício do escoamento de petróleo parafínico apresenta maior criticidade: poços submarinos com razão gás-óleo baixa, linha de produção com comprimento longo, oleodutos de longa distância, sistemas com separação submarina do óleo, operações de prevenção de hidratos em linhas de produção utilizando óleo parafínico como fluido de inertização e poços cujo fluido produzido forma uma emulsão água/óleo estável.

Nesses cenários, aplicar modelos representativos para prever as pressões requeridas para o reinício do escoamento é extremamente importante uma vez que superestimar a pressão leva a um sobredimensionamento das instalações, resultando em um incremento nos custos e implicando até mesmo na inviabilidade de alguns projetos. Por outro lado, subestimar a pressão necessária para reiniciar o escoamento pode desencadear problemas operacionais como a impossibilidade de retomar o escoamento, seja por insuficiência de energia de pressão disponível ou por exceder o limite de pressão do duto.

1.2 Revisão Bibliográfica

1.2.1 Materiais não newtonianos

A equação de Cauchy (1.1) representa a conservação da quantidade de movimento de um material qualquer que se deforma continuamente. Entretanto, para aplicar esta equação a um problema de escoamento é preciso definir um modelo para o material e suas propriedades físicas, ou seja, é necessária a definição de um modelo constitutivo.

$$\rho \left[\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \vec{u} \cdot \nabla \vec{u} \right] = -\nabla p + \nabla \cdot \underline{\tau} + \rho \vec{g} \quad (1.1)$$

O modelo constitutivo determina a resposta do material quando este é submetido a um carregamento. Um modelo constitutivo é o de Fluido Newtoniano Generalizado (FNG) conforme descrito na equação 1.2.

$$\underline{\tau} = \eta(\dot{\gamma}) \dot{\underline{\gamma}} \quad (1.2)$$

Onde $\underline{\tau}$ é o tensor extra-tensão (1.3), $\dot{\underline{\gamma}}$ é o tensor taxa de deformação (1.4) e $\dot{\gamma}$ é a intensidade do tensor taxa de deformação (1.5).

$$\underline{\tau} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \tau_{12} & \tau_{13} \\ \tau_{21} & \sigma_{22} & \tau_{23} \\ \tau_{31} & \tau_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad (1.3)$$

$$\dot{\underline{\gamma}} = \nabla \vec{u} + \nabla \vec{u}^T \quad (1.4)$$

$$\dot{\gamma} = \sqrt{\frac{1}{2} \text{tr}(\dot{\underline{\gamma}} \cdot \dot{\underline{\gamma}})} \quad (1.5)$$

A função de viscosidade $\eta(\dot{\gamma})$ é dependente da intensidade do tensor taxa de deformação $\dot{\gamma}$ (1.5) e pode assumir diversas formas em função do comportamento do material. O formato mais simples para a função de viscosidade $\eta(\dot{\gamma})$ é obtido igualando essa a uma constante positiva, caracterizando um material com comportamento newtoniano (1.6). O parâmetro μ é a viscosidade cisalhante do material.

$$\eta(\dot{\gamma}) = \mu \quad (1.6)$$

Ostwald propôs o modelo *power-law* descrito pela equação 1.7. Os parâmetros K e n são respectivamente, o índice de consistência e o índice de comportamento. Quando $n < 1$ o fluido

é considerado afinante, por outro lado, quando $n > 1$ o fluido é considerado dilatante. O caso newtoniano é recuperado quando $n = 1$ sendo portanto, um caso particular do modelo *power-law*.

$$\eta(\dot{\gamma}) = K\dot{\gamma}^{n-1} \quad (1.7)$$

Os modelos descritos anteriormente representam os materiais puramente viscosos. Quando o material apresenta características plásticas é necessário definir um modelo que leve em consideração essa propriedade reológica. Bingham [5] concebeu o primeiro modelo para materiais viscoplásticos (1.8).

$$\begin{cases} \eta(\dot{\gamma}) = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}} + \mu, & \text{se } \tau \geq \tau_0 \\ \eta(\dot{\gamma}) = \infty, & \text{se } \tau < \tau_0 \end{cases} \quad (1.8)$$

O parâmetro τ_0 é a tensão limite de escoamento do material e μ é a viscosidade do material. Para tensões menores que a tensão limite de escoamento, o material não escoar, apresentando uma viscosidade infinita. Quando a tensão aplicada excede a tensão limite de escoamento o material escoar. Uma evolução do modelo de Bingham foi desenvolvida por Herschel e Bulkley [6] que propuseram um modelo que incorpora o comportamento de um fluido *power-law* para tensões superiores a tensão limite de escoamento (1.9).

$$\begin{cases} \eta(\dot{\gamma}) = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}} + K\dot{\gamma}^{n-1}, & \text{se } \tau \geq \tau_0 \\ \eta(\dot{\gamma}) = \infty, & \text{se } \tau < \tau_0 \end{cases} \quad (1.9)$$

Ambos os modelos [5] [6] apresentam a desvantagem de prever uma viscosidade infinita para tensões abaixo da tensão limite de escoamento. Essa previsão de viscosidade infinita não é consistente com as observações experimentais mais recentes.

Na literatura não há um consenso a respeito do conceito de tensão limite de escoamento. Sua definição e sua existência são temas de diversos estudos. Barnes e Walters [7] argumentam que, a rigor, nenhum material apresenta tensão limite de escoamento. Em taxas de cisalhamento muito baixas o material exibe um comportamento newtoniano, com uma viscosidade muito alta porém finita. Barnes [8] elaborou uma revisão histórica completa a respeito do conceito de tensão limite de escoamento corroborando a definição apresentada em seu trabalho anterior [7].

Os seguintes trabalhos foram publicados como uma reação ao trabalho de Barnes [7]. Hartnett e Hu defendem a tensão limite de escoamento como uma realidade de engenharia [9]. Schurz [10] argumenta que a TLE é uma realidade empírica. Astarita [11] defende que a existência da tensão limite de escoamento é dependente do problema em análise e da escala de tempo envolvida. Um exemplo da importância da escala de tempo é o experimento da gota de piche [12]. Esse é o experimento mais longo da história, consistindo em observar o escoamento de piche através

de um funil. Ele foi iniciado em 1930, a primeira gota demorou 8 anos para escoar e as gotas subsequentes escoam em períodos de cerca de 10 anos.

Coussot [13] apresenta um método para a medição da tensão limite de escoamento mediante testes de fluência onde observa-se uma bifurcação de viscosidades. Para tensões acima da TLE o material apresenta uma viscosidade finita. Por outro lado, para tensões abaixo da TLE os materiais apresentam viscosidades que tendem ao infinito. Outros trabalhos corroboram essa visão [14] [15] [16].

Alguns modelos mais sofisticados para descrever o comportamento de materiais viscoplásticos foram desenvolvidos. O modelo proposto por De Souza Mendes e Dutra (SMD) [17] descrito pela equação 1.10 representa uma região de comportamento newtoniano com viscosidade finita abaixo da tensão limite de escoamento, além disso apresenta a propriedade de ser uma função contínua. O parâmetro η_0 representa a viscosidade no platô newtoniano.

$$\eta(\dot{\gamma}) = \left[1 - \exp\left(-\frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{\tau_0}\right) \right] \left[\frac{\tau_0}{\dot{\gamma}} + K \dot{\gamma}^{n-1} \right] \quad (1.10)$$

Uma evolução do modelo SMD foi apresentada por De Souza Mendes em [18]. Esse modelo é capaz de representar a tensão limite de escoamento estática (τ_0) e a tensão limite de escoamento dinâmica (τ_{0d}) conforme equação 1.11. A tensão limite estática é a tensão mínima necessária para quebrar a estrutura do material e iniciar o seu escoamento contínuo. A tensão limite dinâmica representa o valor mínimo para a manutenção do escoamento após a quebra da estrutura.

$$\eta(\dot{\gamma}) = \left[1 - \exp\left(-\frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{\tau_0}\right) \right] \left\{ \frac{\tau_0 - \tau_{0d}}{\dot{\gamma}} \exp\left(-\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_{0d}}\right) + \frac{\tau_{0d}}{\dot{\gamma}} + K \dot{\gamma}^{n-1} \right\} + \eta_\infty \quad (1.11)$$

Em reologia, a *flowcurve* é definida como a curva que relaciona a tensão de cisalhamento para uma determinada taxa de deformação no regime estacionário. A *flowcurve* indica o comportamento do material e quando analisada em conjunto com um modelo permite a determinação de suas principais características reológicas em regime permanente. A Figura 2 permite observar a distinção entre o comportamento dos materiais descritos conforme os modelos acima, comparando as *flowcurves* para cada um deles. Os parâmetros utilizados na construção das curvas foram: $\tau_0 = 2$, $\eta_0 = 10^7$, $K = 1$, $n = 0.5$, $\tau_{0d} = 1$, $\dot{\gamma}_{0d} = 10^{-4}$, $\mu = 1$.

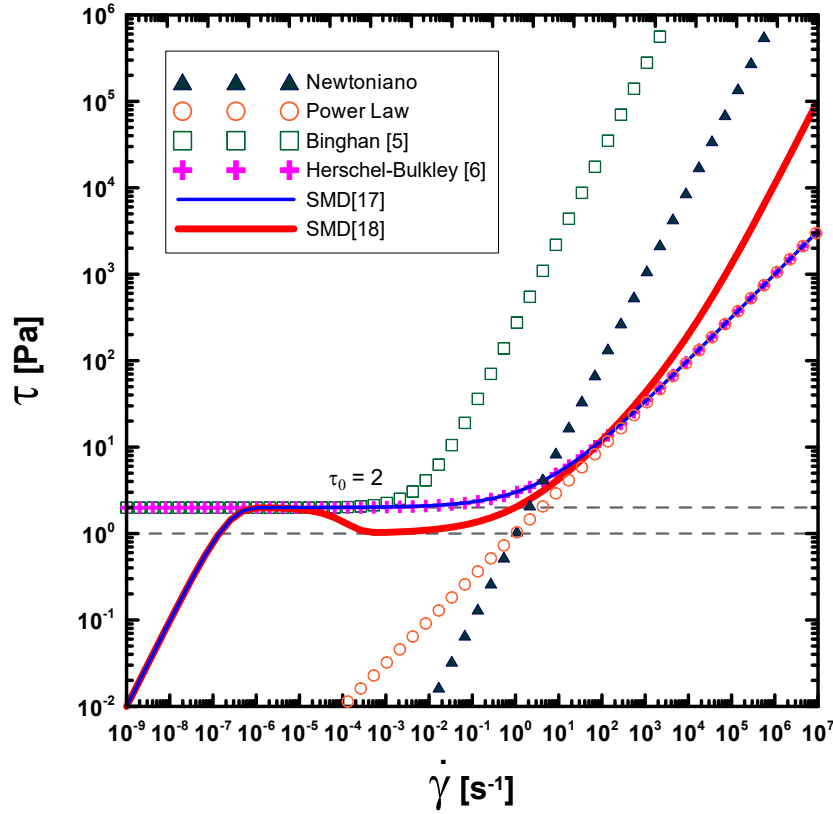


Figura 2 – Comparativo entre as *flowcurves* para os modelos apresentados.

Até o momento foram tratados somente materiais independentes do tempo. A tixotropia é caracterizada pela redução da viscosidade do material com o tempo ao se aplicar uma tensão de cisalhamento constante. Esse comportamento é o resultado de um balanço entre a quebra e a reconstrução da microestrutura. Uma vez que a tensão é removida, a estrutura é reconstruída, e aguardando-se um tempo suficiente a viscosidade retorna ao seu valor original. Portanto, em materiais tixotrópicos, a viscosidade é uma propriedade dependente do tempo devido a mudanças reversíveis da sua estrutura [19] [20].

Um modelo de tixotropia simples e amplamente utilizado foi proposto por Houska [21]. Esse modelo é composto por duas equações, a primeira delas associa a tensão de cisalhamento com a taxa de cisalhamento (1.12) e a segunda descreve a variação do parâmetro de estrutura (λ) com o tempo (1.13).

$$\tau = \tau_{y0} + \tau_{y1}\lambda + (k_0 + k_1\lambda)\dot{\gamma}^n \quad (1.12)$$

$$\frac{d\lambda}{dt} = a(1 - \lambda) - b\lambda\dot{\gamma}^m \quad (1.13)$$

Na equação 1.12 τ_{y0} representa a tensão limite de escoamento permanente e τ_{y1} representa a parte tixotrópica da tensão limite de escoamento. Os demais parâmetros do modelo são a , b , k_0 , k_1 , n e m que são determinados experimentalmente. Na equação 1.13 os termos que contém

os parâmetros a e b representam a taxa de reconstrução e desestruturação respectivamente. O parâmetro de estrutura (λ) varia de 0 a 1, quando seu valor é nulo o material está completamente desestruturado e a equação 1.12 se reduz ao modelo de Herschel-Bulkley, e em 1.13 a taxa de reconstrução é máxima. Por outro lado, quando o parâmetro de estrutura atinge valor unitário o material está completamente estruturado, nesse caso a taxa de desestruturação do material é máxima. A equação 1.13 descreve um equilíbrio dinâmico entre reconstrução e desestruturação do material. A medição da tensão limite de escoamento de materiais tixotrópicos requer cuidados com a variável tempo, pois o fluido pode não escoar imediatamente durante a aplicação de uma tensão, mas escoar se mesma tensão for aplicada por um período de tempo mais longo.

Além da viscoplasticidade e da tixotropia, materiais não newtonianos podem manifestar um comportamento viscoelástico. A lei de Hooke representa o comportamento de um sólido puramente elástico ($\tau = G\gamma$) onde G é o módulo de elasticidade do material e γ a deformação. O análogo mecânico do comportamento puramente elástico é uma mola. A lei de viscosidade de Newton representa um fluido puramente viscoso ($\tau = \eta\dot{\gamma}$), tal comportamento pode ser descrito pelo análogo mecânico amortecedor. Entretanto, um grande número de materiais apresentam um comportamento intermediário entre sólido elástico e o fluido viscoso, esses materiais são denominados viscoelásticos.

O modelo mais simples para um sólido viscoelástico é o modelo de Kelvin-Voight. Esse modelo pode ser representado por um elemento viscoso em paralelo com um elemento elástico, a equação diferencial que relaciona tensão e taxa de deformação é $\tau = G\gamma + \eta\dot{\gamma}$. Já o modelo de Maxwell é composto por uma mola em série com um amortecedor e representa um fluido viscoelástico, sendo a equação que relaciona tensão e deformação $\frac{\tau}{\eta} + \frac{\dot{\tau}}{G} = \dot{\gamma}$. A diferença entre os dois modelos é que no sólido viscoelástico ao aplicar e remover uma deformação, há uma relaxação parcial das tensões. Por outro lado, no fluido viscoelástico as tensões são relaxadas completamente.

As manifestações não newtonianas podem coexistir em um determinado material. De Souza Mendes desenvolveu uma série de modelos para materiais viscoelastoplásticos tixotrópicos [18] [22] [23] [24]. Dentre eles destaca-se o modelo apresentado em [24] que é representado por um análogo mecânico constituído por um elemento de Maxwell (mola em série com amortecedor) em paralelo com um elemento viscoso, conforme representado na Figura 3. Esse modelo representa diversos tipos de comportamentos mecânicos, variando desde o puramente elástico até o puramente viscoso, incluindo viscoelástico, viscoplástico, viscoelastoplástico e tixotrópico. As equações 1.14 a 1.21 abaixo descrevem o modelo.

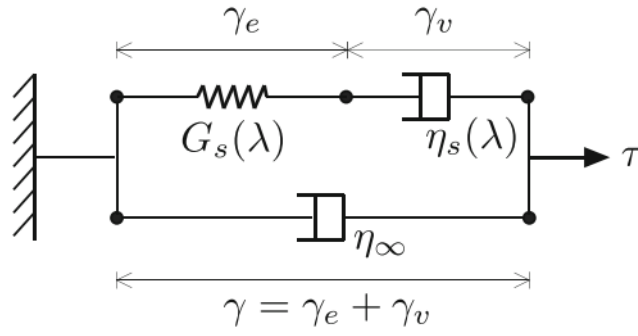


Figura 3 – Análogo mecânico para um material viscoelastoplástico tixotrópico

$$\theta_1 = \left(1 - \frac{\eta_\infty}{\eta_v(\lambda)}\right) \frac{\eta_v(\lambda)}{G_s(\lambda)} \quad (1.14)$$

$$\theta_2 = \left(1 - \frac{\eta_\infty}{\eta_v(\lambda)}\right) \frac{\eta_\infty}{G_s(\lambda)} \quad (1.15)$$

$$\dot{\gamma} + \theta_2 \ddot{\gamma} = \frac{\theta_2}{\eta_\infty} \left(\frac{\tau}{\theta_1} + \dot{\tau} \right) \quad (1.16)$$

$$G_s(\lambda) = G_0 e^{m \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0} \right)} \quad (1.17)$$

$$\eta_v(\lambda) = \eta_\infty e^\lambda \quad (1.18)$$

$$\lambda_{eq}(\tau) = \ln \left(\frac{\eta_{eq}(\tau)}{\eta_\infty} \right) \quad (1.19)$$

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{1}{t_{eq}} \left[\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0} \right)^a - \left(\frac{\lambda}{\lambda_{eq}(\tau)} \right)^b \left(\frac{1}{\lambda_{eq}(\tau)} - \frac{1}{\lambda_0} \right)^a \right] \quad (1.20)$$

$$\eta_{eq}(\dot{\gamma}) = \left[1 - \exp \left(-\frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{\tau_0} \right) \right] \left\{ \frac{\tau_0 - \tau_{0d}}{\dot{\gamma}} \exp \left(-\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_{0d}} \right) + \frac{\tau_{0d}}{\dot{\gamma}} + K \dot{\gamma}^{n-1} \right\} + \eta_\infty \quad (1.21)$$

As equações 1.14 e 1.15 representam respectivamente o tempo de relaxação e o tempo de retardo. O parâmetro estrutural (λ) representa o comportamento tixotrópico do material. Ele varia de zero, material completamente desestruturado, até um valor fixo que pode ser superior à unidade, material totalmente estruturado ($\lambda = \lambda_0$). A função $G_s(\lambda)$ é o módulo de elasticidade estrutural descrito pela equação 1.17 onde G_0 é o módulo elástico da microestrutura completamente estruturada e m é um parâmetro arbitrário. A função de viscosidade estrutural, $\eta_v(\lambda)$ é descrita pela equação 1.18, onde $\eta_\infty = \eta_v(\lambda = 0)$ é a viscosidade da microestrutura completamente

desestruturada. A equação constitutiva da tensão é dada por 1.16. A equação 1.19 fornece o parâmetro de estrutura na condição de equilíbrio. A equação 1.20 descreve o comportamento do parâmetro de estrutura ao longo do tempo, sendo t_{eq} um tempo de equilíbrio característico de mudança da microestrutura e a e b constantes positivas adimensionais. A equação 1.21 representa a *flowcurve*. O modelo possui 12 parâmetros: η_0 , η_∞ , τ_0 , τ_{0d} , $\dot{\gamma}_{0d}$, K , n , G_0 , m , t_{eq} , a e b . A quantidade de parâmetros e equações no modelo acima exemplifica a complexidade em modelar o comportamento de materiais viscoelastoplásticos tixotrópicos.

1.2.2 Carbopol

Um dos materiais estudados no presente trabalho é o carbopol, que é largamente empregado na indústria como um agente gelificante para produtos de uso pessoal, doméstico e farmacêutico [25]. Adicionalmente, o carbopol tem sido utilizado em diversos trabalhos para investigação da tensão limite de escoamento. A microestrutura do carbopol pode ser descrita como um conjunto de partículas ligadas, que estão individualmente gelificadas e atuam como uma suspensão concentrada [26]. O pH apresenta forte influência na estabilização do carbopol, sendo que com pH entre 7 a 10 as partículas incham e se aglomeram, estabilizando e formando uma estrutura gelificada [27] [25].

O carbopol pode ser descrito como um material viscoelastoplástico com tixotropia desprezível [28]. Ele se comporta como um sólido elástico para tensões abaixo da tensão limite de escoamento [29]. Para tensões acima da TLE, diversos trabalhos reportam que o modelo de Herschel-Bulkley representa bem o comportamento desse material [14] [15] [30].

Um fenômeno relevante que ocorre no escoamento de suspensões concentradas como géis de carbopol é o deslizamento. Esse fenômeno ocorre quando forma-se uma camada depletada, ou seja, pobre em sólidos nas vizinhanças da superfície e a fase líquida atua como um lubrificante próximo da parede [31] (Figura 4).

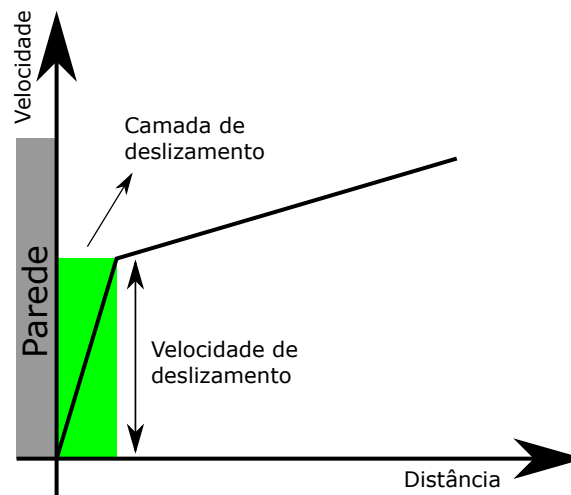


Figura 4 – Mecanismo de deslizamento.

A lei de deslizamento mais simples é a lei de Navier descrita pela equação abaixo.

$$U_S = \beta \tau_w \quad (1.22)$$

Na equação 1.22, U_s é a velocidade de deslizamento, definida como a velocidade relativa do fluido em relação à parede, τ_w é a tensão de cisalhamento na parede e β é o coeficiente de deslizamento. O coeficiente de deslizamento é dependente da tensão na parede, tensões normais, temperatura, propriedades do material (peso molecular, tamanho das partículas e concentração) e da interface fluido / parede [32].

Kaylon [33] propôs a seguinte relação entre a velocidade de deslizamento e a tensão de cisalhamento da parede $U_S = \beta(\tau_w)^{\frac{1}{n_s}}$. Nesse modelo, n_s é o índice *power-law* do fluido contido na camada de deslizamento. O coeficiente de deslizamento é determinado pela expressão $\beta = \frac{\delta}{K_s^{n_s}}$, onde δ é a espessura da camada de deslizamento e K_s é o índice de consistência do fluido contido na camada de deslizamento.

Em contraste com o grande número de estudos sobre a tensão limite de escoamento do carbopol em escoamentos reométricos, o número de estudos experimentais de reinício de escoamento de Carbopol em tubos é mais limitado. Perez *et al.* [34] estudaram o escoamento de carbopol em um capilar com deslizamento utilizando a técnica *Particle Image Velocymetry* (PIV). Eles concluíram que a tensão limite para iniciar o escoamento obtida por reometria foi aderente com a tensão crítica determinada pela avaliação do perfil de velocidades. As observações experimentais indicaram que o deslizamento aumenta com o aumento da tensão de cisalhamento na forma $U_S \propto (\tau_w)^{0,86}$.

No trabalho de Taghavi [35] foi estudado o deslocamento de carbopol por um fluido newtoniano em um capilar aproximadamente horizontal. O deslocamento ocorre apenas por efeitos gravitacionais (Figura 5a). Foram identificados dois regimes de escoamento, um do tipo central, onde o fluido deslocador se propaga ao longo do centro do tubo e uma configuração na qual o fluido de deslocamento se move ao longo da geratriz inferior do tubo. Posteriormente, Alba [36] estendeu o estudo para outras inclinações, identificando um terceiro regime no qual apesar da tensão limite de escoamento, o escoamento é muito semelhante ao de dois fluidos newtonianos. Em ambos os trabalhos foi reportada a formação de uma zona de mistura entre o fluido newtoniano e o viscoplástico.

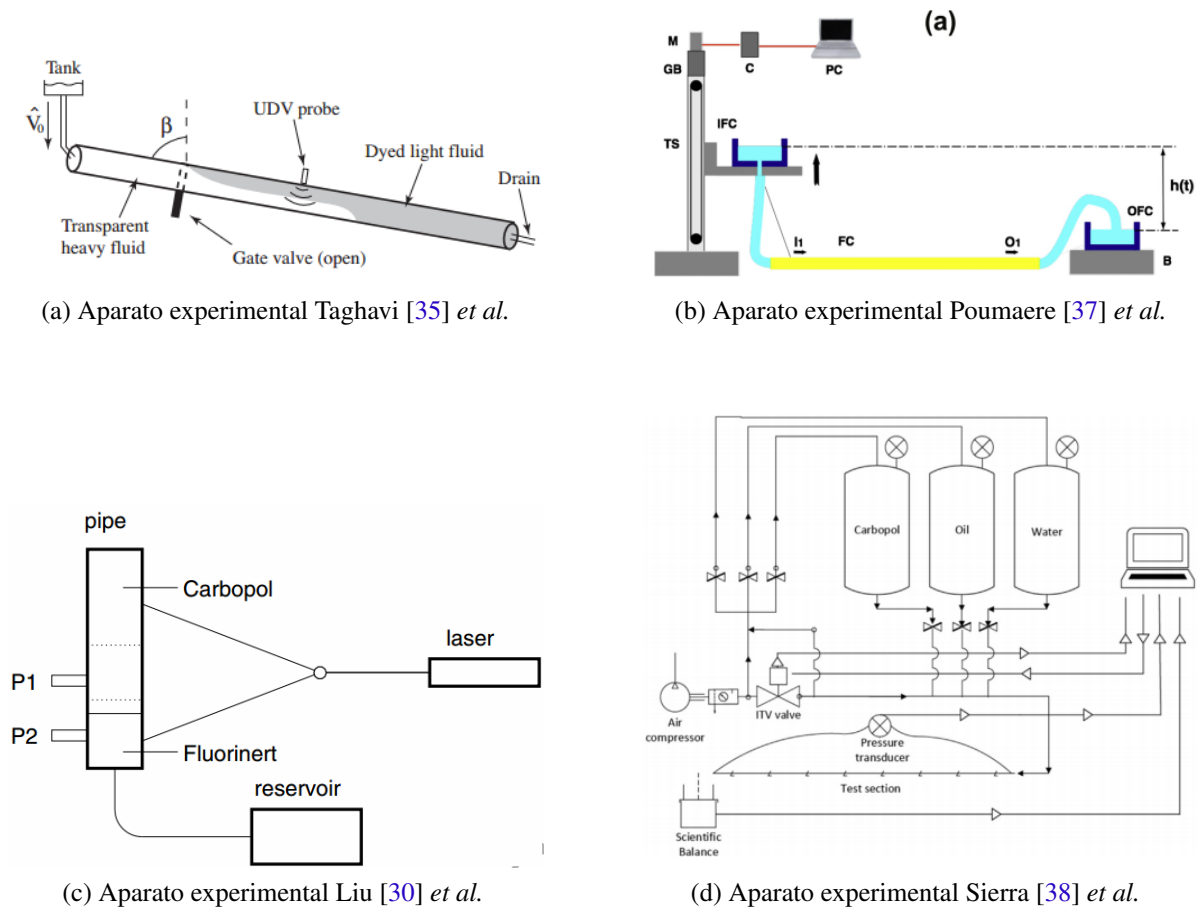


Figura 5 – Aparatos experimentais para avaliação do escoamento de Carbopol.

Poumaere *et al.* [37] estudaram o escoamento de Carbopol em tubo capilar com deslizamento utilizando PIV para avaliar o campo de velocidades. No experimento, o incremento de pressão na entrada é obtido elevando-se o reservatório de Carbopol (Figura 5b). O escoamento apresenta três regimes distintos: sólido, sólido-fluido e fluido. O deslizamento foi avaliado e verificou-se que este varia com a tensão de cisalhamento na parede com a seguinte forma $U_S \propto (\tau_w)^{1,32}$. A espessura da camada de deslizamento foi estimada em $\delta \approx 0,23 \mu m$.

Sierra [38] avaliou o reinício de escoamento de um tubo horizontal preenchido com Carbopol aplicando diferentes rampas de pressurização na entrada do tubo (Figura 5d). O deslocamento do Carbopol foi realizado injetando um fluido newtoniano. A superfície interna da seção experimental utilizada foi rugosa e os resultados apresentaram boa concordância entre as medidas reológicas e o experimento na previsão da pressão mínima necessária para reiniciar o escoamento. O autor também reporta que para reduzir o efeito da mistura na interface entre os fluidos foi necessário utilizar um fluido newtoniano mais viscoso.

Liu *et al.* [30] estudaram o reinício de escoamento em tubo vertical com paredes lisas e rugosas. A técnica PIV foi aplicada para medir o campo de velocidades (Figura 5c). O processo de reinício do escoamento de paredes rugosas envolveu um longo transiente com várias etapas: deformação elástica, escorregamento na parede, cedência do material na parede e, finalmente, um escoamento

pistonado que é bem descrito pelo modelo de Herschel-Bulkley. No tubo liso apenas as duas primeiras etapas ocorreram. A tensão de cisalhamento aplicada apresentou resultados coerentes com os resultados obtidos por reometria no caso em que foi utilizado um tubo rugoso. Por outro lado, no caso do tubo liso a tensão crítica para reinício do escoamento foi menor do que a obtida por reometria.

A principal diferença entre os trabalhos citados e esse é o fato de que o êmbolo atua como uma interface, evitando a formação de uma região de mistura entre fluido deslocador e o material viscoplástico deslocado. Outra diferença fundamental está no controle da tensão aplicada que nesse trabalho é constante, diferentemente dos trabalhos [38] [37] e [30] nos quais a pressão na entrada é incrementada gradativamente conforme uma rampa. Adicionalmente, nenhum dos trabalhos citados avaliou diferentes concentrações de Carbopol e diferentes tensões limite de escoamento.

1.2.3 Petróleo Parafínico

As propriedades reológicas relevantes para estudar o problema de reinício de escoamento de petróleo parafínico são avaliadas nesse trabalho. A fim de compreender o comportamento das parafinas é necessário conhecer a sua solubilidade no óleo em função da temperatura. As parafinas compreendem os alcanos de cadeias lineares e ramificadas que possuem apenas ligações simples entre seus átomos de carbono e entre os átomos de carbono e de hidrogênio. A Temperatura Inicial de Aparecimento dos Cristais (TIAC) pode ser determinada por modelos termodinâmicos [39] e por diversos métodos experimentais [40]. A calorimetria de varredura diferencial (Differential Scanning Calorimetry - DSC) é o principal método experimental empregado para determinar a TIAC. No método DSC a amostra passa por um processo de resfriamento onde a quantidade de parafina precipitada é determinada com base na transferência de calor da amostra durante o processo.

O comportamento reológico do petróleo parafínico gelificado é tipicamente complexo, caracterizado pela manifestação de viscoelastoplasticidade e tixotropia. A formação da estrutura gelificada é influenciada por diversos fatores que afetam as propriedades do material, dentre eles podem-se destacar: a composição e os históricos térmico, de cisalhamento e de pressões a que o material foi submetido [41]. Tais fatores implicam em alterações na morfologia dos cristais de parafina e consequentemente na microestrutura do material. A medição da tensão limite de escoamento de petróleo parafínico não é uma tarefa trivial e existem vários métodos propostos na literatura [42–46].

A expressão 1.23 tem sido utilizada para utilizar a TLE obtida em reômetro para estimar o diferencial de pressão necessário para reiniciar o escoamento em um tubo preenchido com

petróleo parafínico.

$$\Delta P = \frac{4\tau_0 L}{D} \quad (1.23)$$

A aplicação de bancadas experimentais para avaliação do reinício de escoamento de petróleos parafínicos tem diversos registros na literatura. Alguns trabalhos reportam que tensão limite de escoamento medida em reômetro apresenta discrepâncias quando comparada com dados obtidos experimentalmente em seções de teste [47, 48]. Essas inconsistências foram atribuídas a diferenças no tipo do escoamento. No reômetro, o escoamento é do tipo Couette, enquanto em um tubo o escoamento é do tipo Poiseuille. Outros fatores que também explicam as discrepâncias entre experimentos realizados em bancadas e no reômetro são: a compressibilidade do óleo, deslizamento na parede do tubo, encolhimento do óleo e a propagação da pressão durante a quebra do gel.

Por outro lado, alguns trabalhos relatam uma boa concordância entre resultados experimentais obtidos em bancada e a caracterização em reômetro [45, 49]. Os autores destacam a importância de reproduzir as condições térmicas, de cisalhamento e de pressão na bancada experimental e no reômetro evitando obter materiais com características diferentes entre os dois casos.

Lee [49] *et al.* avaliaram o reinício de escoamento de petróleo em uma bancada experimental (Figura 6a). Os autores correlacionaram a taxa de resfriamento com o mecanismo de falha do gel. O reinício do escoamento do petróleo gelificado pode resultar da quebra da própria estrutura do gel (falha coesiva) que é favorecida por taxas de resfriamento menores, ou pode ocorrer por causa da quebra na interface tubo-gel (falha adesiva) favorecida por taxas de resfriamento maiores. Os autores ainda concluíram que a Equação 1.23 apresenta boa concordância ao comparar os resultados da bancada com os resultados obtidos no reômetro e pode prever a pressão de quebra de gel, desde que a taxa de resfriamento seja baixa, isto é, menor o que $7\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Dessa forma, a Equação 1.23 é válida quando a quebra de gel ocorre na parede do tubo (falha adesiva).

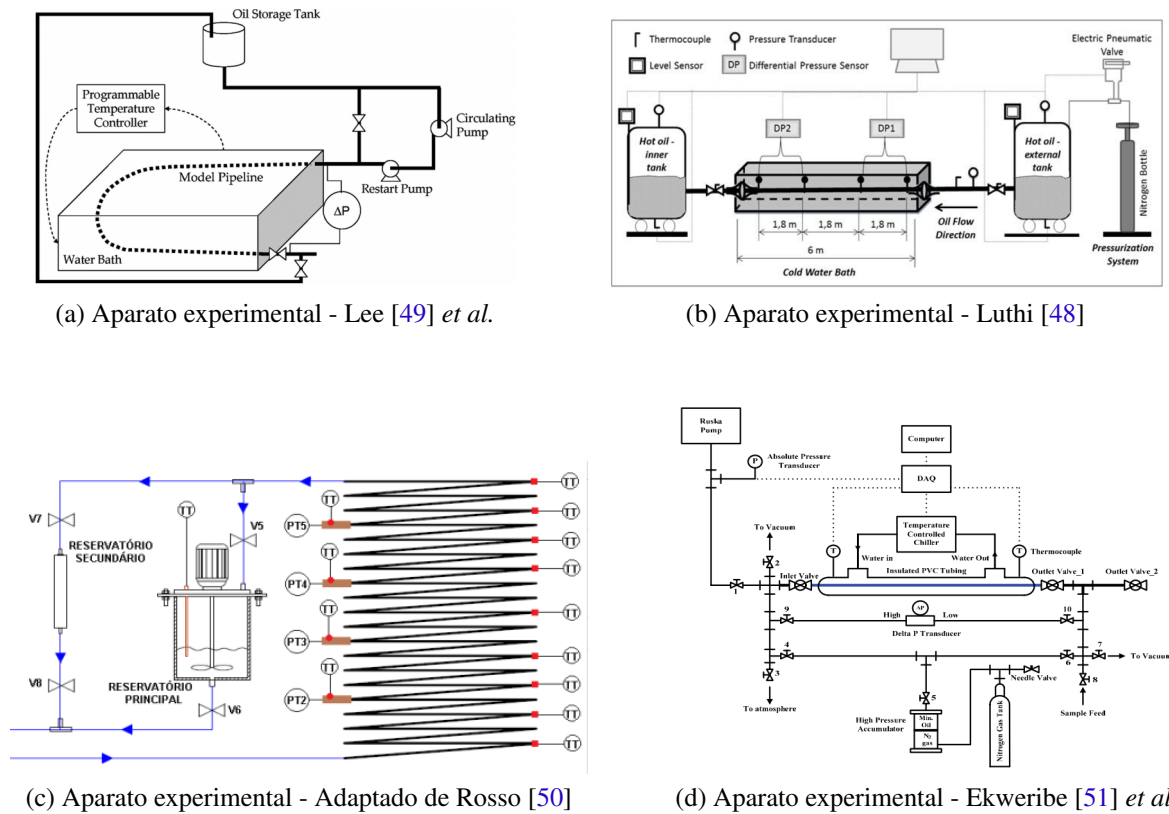


Figura 6 – Aparatos experimentais para avaliação do reinício de escoamento de petróleo parafínico gelificado.

Luthi [48] estudou a pressão necessária para reinício do escoamento de uma linha preenchida com óleo gelificado utilizando uma bancada experimental (Figura 6b) e comparou os resultados com os da Equação 1.23 concluindo que essa superestima a pressão necessária para reiniciar o escoamento. A pressão mínima para a repartida é superestimada quando parâmetros como encolhimento térmico, compressibilidade e as propriedades reológicas dos óleos parafínicos dependentes do tempo não são consideradas. Geest [52] *et al.* utilizando a mesma bancada, concluíram que a equação 1.23 superestimou a pressão necessária para reinício do escoamento em 50 vezes.

No trabalho de Rosso [50] (Figura 6c) foram avaliadas as influências da temperatura inicial, taxa de resfriamento, tempo de envelhecimento e vazão imposta no reinício de escoamento. O reinício do escoamento é realizado pelo deslocamento do petróleo gelificado por óleo. A autora conclui que todos os efeitos avaliados apresentam influência no pico de pressão necessária para reinício do escoamento. Adicionalmente, quando o gel é deslocado por um fluido newtoniano o pico de pressão reduz devido à percolação desse no gel.

Com relação ao efeito da pressão no processo de gelificação, Ekweribe *et al.* [40] [53] mediu o efeito da pressão aplicada durante o processo de gelificação de um óleo modelo contendo parafina dissolvida em um óleo mineral (Figura 6d). Foi reportada uma boa aderência entre os resultados de pressão necessária para reinício do escoamento obtidos na bancada experimental e no reômetro.

Phillips [54] [55] estudou os efeitos do encolhimento do óleo no reinício do escoamento utilizando tubos e concluiu que os efeitos de encolhimento e compressibilidade apresentam forte influência no reinício do escoamento. Foi observado o aparecimento de vazios e a queda de pressão na tubulação durante o resfriamento da amostra, resultado também constatado por Magda [56]. Esses vazios provocados pelo encolhimento do óleo fazem com que o material perca o contato com a parede, atuando no sentido de reduzir a pressão necessária para o reinício do escoamento.

A principal diferença entre os trabalhos citados e o presente trabalho é o fato de que nesse o êmbolo atua como uma interface enquanto em outros o deslocamento em geral é realizado mediante a injeção de um fluido newtoniano. Outra diferença fundamental está no controle da tensão aplicada que no caso desse trabalho é constante, diferentemente dos trabalhos [48] [49] nos quais a pressão na entrada é incrementada gradativamente. Quanto à geometria, as bancadas montadas na horizontal apresentam a desvantagem de uma possível perda de contato do óleo com a geratriz superior durante o encolhimento desse durante o resfriamento. Com o tubo na vertical, o gel tende a permanecer em contato com as paredes, minimizando os efeitos de perda de contato entre a parede e o gel ocasionado pelo encolhimento.

Além dos trabalhos experimentais, a modelagem numérica do reinício do escoamento de escoamento de petróleo parafínicos foi desenvolvida e aperfeiçoada ao longo do tempo. O modelo desenvolvido por Chang [57] é isotérmico e considera ambos os fluidos incompressíveis. Ele considerou um modelo com as três tensões características: tensão limite elástica, tensão limite de escoamento estática e tensão limite de escoamento dinâmica. Quando uma pressão constante é aplicada à tubulação, há três possibilidades, dependendo da tensão de cisalhamento aplicada na parede τ_w em relação à tensão limite de escoamento do gel que é representada pela tensão limite elástica τ_e e pela tensão limite estática τ_s . As três possibilidades são: reinício instantâneo, reinício com atraso e o caso em que o escoamento não reinicia.

O reinício instantâneo ocorre quando no instante inicial $t = 0$ é imposta uma pressão no tubo tal que a tensão de cisalhamento na parede é maior do que a tensão limite de escoamento estática do material ($\tau_w > \tau_s$). O escoamento inicia imediatamente, apresentando três regiões distintas: Na região próxima da parede onde a tensão de cisalhamento local é maior do que a tensão limite de escoamento estática $\tau(r) > \tau_s$, a estrutura é quebrada instantaneamente e a tensão limite de escoamento estática tende para a tensão limite de escoamento dinâmica. Na região central onde a tensão de cisalhamento é menor do que a tensão limite elástica ($\tau < \tau_e$) o gel se comporta como um núcleo sólido que apresenta apenas deformações elásticas. Na região intermediária onde a tensão de cisalhamento está entre as tensões limites elástica e estática $\tau_s > \tau > \tau_e$, a estrutura do gel não está completamente quebrada, porém começa a degradar com uma deformação viscoelástica. A taxa de cisalhamento é suficientemente baixa e pode ser considerada aproximadamente zero.

O reinício de escoamento com atraso ocorre quando a tensão de cisalhamento na parede estiver

entre a tensão limite de escoamento estática e a elástica ($\tau_s > \tau_w > \tau_e$). No instante inicial $t = 0$ existem duas áreas distintas no tubo: Um núcleo central onde ocorrem somente deformações elásticas e uma área externa onde a estrutura do gel apresenta uma degradação lenta. Neste caso, após um período de tempo, a estrutura do gel na camada mais externa, onde a tensão local é maior, começa a desestruturar e o gel começa a se mover a uma velocidade uniforme.

No caso em que a tensão de cisalhamento da parede é menor do que a tensão limite elástica do material, o escoamento não reinicia já que todo o óleo no tubo se deforma de forma elástica, e portanto a estrutura do gel permanece intacta sem ser afetada pelo cisalhamento.

Davidson [58] desenvolveu um modelo para reinício de escoamento que considera a compressibilidade do material. Os modelos desenvolvidos por Vinay *et al.* [59–61] mostram que a compressibilidade e a tixotropia do petróleo gelificado agem de maneira sinérgica reduzindo a pressão requerida para reinício do escoamento, em concordância com as conclusões obtidas no estudo de Davidson [58]. Vinay *et al.* [62] desenvolveu uma solução analítica para prever o reinício de escoamento dada pela equação 1.24.

$$\Delta P = \frac{\sqrt{0,25K^2R^2 + 4K\chi_\theta bR\tau_y L} - 0,5KR}{2\chi_\theta bR} \quad (1.24)$$

Onde K é uma função da razão de aspecto R/L e do número de Reynolds, b é o parâmetro de desestruturação do modelo de Houska e χ_θ é o coeficiente de compressibilidade isotérmica do óleo.

Negrão *et al.* [63] desenvolveu um modelo matemático para o escoamento compressível e transiente avaliando a propagação de pressão e os picos de pressão durante o reinício do escoamento. Ele concluiu que os efeitos elásticos têm pouca influência na quebra do gel. Souza Mendes *et al.* [64] apresentou um modelo de reinício do escoamento de óleos gelificados em que o fluido estruturado é deslocado por um fluido newtoniano sob a aplicação de uma pressão constante. O modelo considera efeitos de tixotropia e de viscoplasticidade.

Mendes [65] desenvolveu um modelo computacional em que a pressão necessária para reinício do escoamento é calculada com base na equação 1.25. Onde z_i e z_f são as posições inicial e final da tubulação e τ_c é a tensão limite de escoamento calculada com base no histórico térmico e de cisalhamento.

$$\Delta P = \frac{2}{R} \int_{z_i}^{z_f} \tau_c(R) dz \quad (1.25)$$

O desenvolvimento dos estudos acima descritos permite concluir que é possível simular um caso do reinício de escoamento de petróleo parafínico em um tubo. Entretanto, vale ressaltar que os parâmetros de entrada dos modelos devem ser obtidos experimentalmente de forma fidedigna ao que ocorre no campo, a fim de evitar predições incorretas.

1.3 Descrição do problema

Este trabalho tem como objetivo avaliar a pressão mínima necessária para o reinício do escoamento de fluidos viscoplásticos, mediante o emprego de um aparato experimental.

Para o escoamento em um tubo, considera-se que há um equilíbrio entre a força (F_P) exercida pelo diferencial de pressão (ΔP) aplicado na área da seção transversal do tubo (A_t) e a força de resistência (F_{τ_w}), devido à tensão cisalhante atuando na parede do tubo (τ_w), aplicada na área lateral do tubo (A_l). Esse balanço de forças é mostrado na Figura 7 para um tubo com diâmetro D e comprimento L .

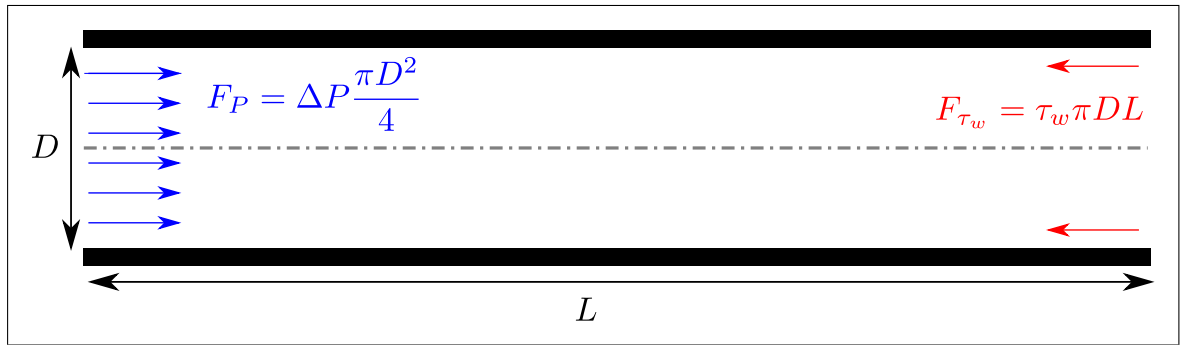


Figura 7 – Balanço de forças para escoamento em um tubo.

Desenvolvendo o balanço de forças $F_P = F_{\tau_w}$, resulta na seguinte equação.

$$\Delta P = \frac{4\tau_w L}{D} \quad (1.26)$$

Com a finalidade de utilizar a equação 1.26 para avaliar o diferencial de pressão mínimo para promover o escoamento de um material que apresenta uma tensão limite de escoamento τ_0 , é empregado o seguinte procedimento: substitui-se τ_w por τ_0 em 1.26 obtendo-se o diferencial de pressão requerido para equilibrar a força exercida pela pressão imposta com a força exercida nas paredes pelo fluido gelificado. Dessa forma, a equação 1.26 assume a seguinte forma:

$$\Delta P = \frac{4\tau_0 L}{D} \quad (1.27)$$

Evidentemente a equação acima fornece o diferencial de pressão mínimo para o equilíbrio de forças. Para garantir o escoamento do material contido no tubo, o diferencial de pressão imposto deve superar o valor dado por 1.27, portanto podemos reescrever 1.27 da seguinte forma $\Delta P > \frac{4\tau_0 L}{D}$ ou em termos de tensões $\tau_w > \tau_0$.

Nesse trabalho a validade da relação $\Delta P = 4\tau_0 L/D$ é investigada. Esse modelo é empregado frequentemente e apresenta como sua principal vantagem fornecer diretamente e de forma expedita a pressão mínima necessária para promover o reinício do escoamento, utilizando diretamente a tensão limite de escoamento medida por reometria em laboratório e as características geométricas do tubo [66]. Entretanto, há divergências na literatura sobre a validade e aplicabilidade

desse modelo para previsão do reinício do escoamento de petróleo parafínico gelificado, abrindo precedente para uma avaliação experimental.

O emprego do pistão para impor a tensão ao material contido no tubo garante que o mecanismo de deslocamento do gel ocorre na interface entre esse e a parede. Do ponto de vista físico isso significa que as forças adesivas são predominantes. No caso do deslocamento do gel por um líquido, a falha do material pode ocorrer por uma percolação do líquido na estrutura gelificada resultando em uma falha do tipo coesiva, ou seja, uma ruptura no interior do gel [49].

2 Abordagem Experimental

2.1 Equipamentos Utilizados

Para a realização dos testes de reinício de escoamento foi projetado e montado um aparato experimental. A Figura 8 mostra um diagrama esquemático do aparato experimental com todos os equipamentos utilizados enumerados.

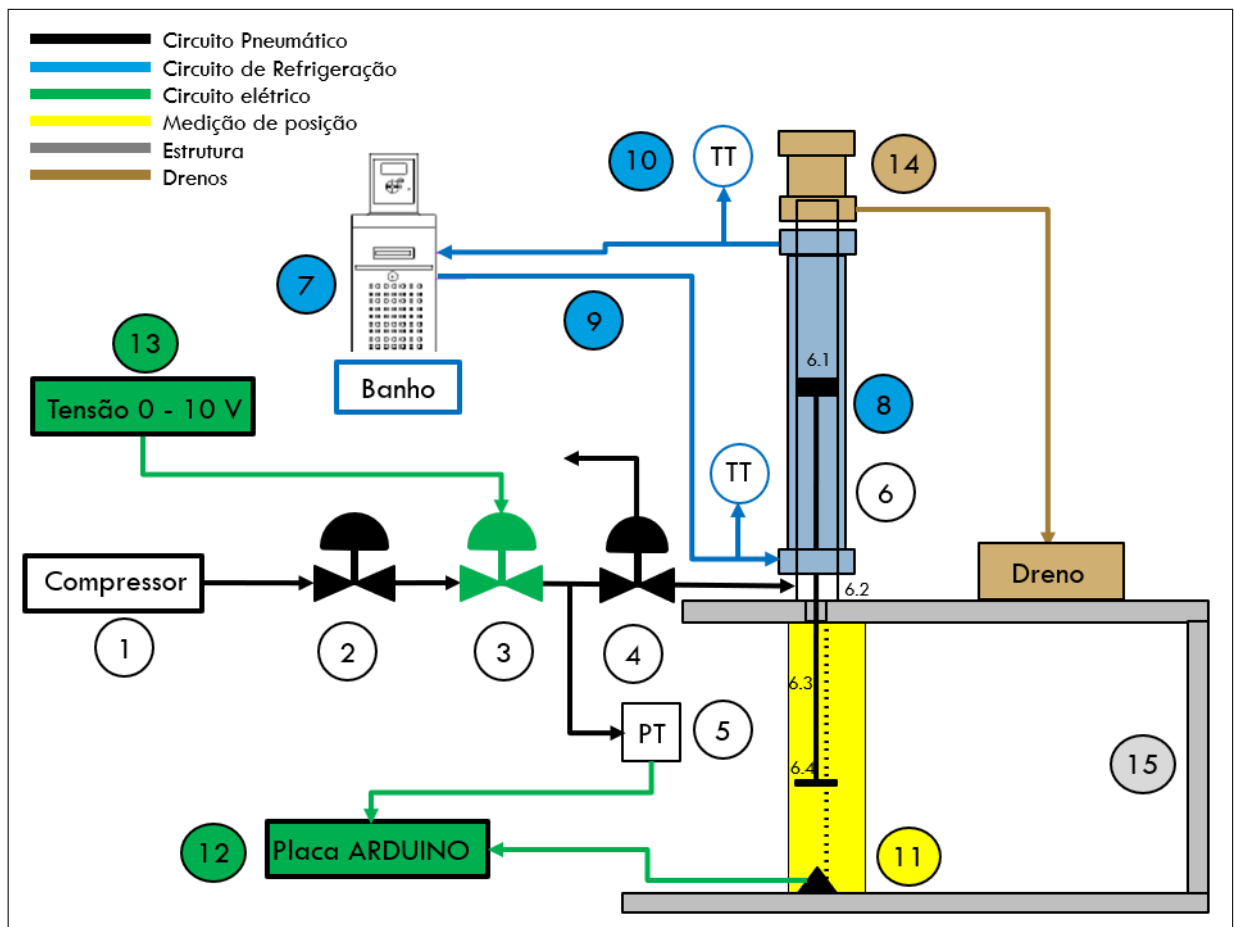


Figura 8 – Esquemático do aparato experimental

A geometria onde foram realizados os ensaios de reinício de escoamento é o tubo de um atuador pneumático convencional com 300 mm de comprimento e 25 mm de diâmetro (Figura 8 - 6). O atuador é um componente pneumático com corpo tubular (Figura 8 - 6.2) fechado em ambas as extremidades. Em condições normais de operação, ao aplicar a pressão em sua parte inferior, o conjunto êmbolo/haste (Figura 8 - 6.1 e 6.3) se desloca até atingir a extremidade superior, configurando assim o movimento de avanço. Aplicando pressão na parte superior o conjunto êmbolo/haste retorna até a posição inferior. A extremidade superior do atuador foi removida para permitir o preenchimento do tubo com o material que se deseja avaliar o reinício do escoamento.

O atuador foi posicionado verticalmente em uma estrutura metálica projetada para suportá-lo bem como os demais equipamentos (Figura 8 - 15). Com relação ao funcionamento do circuito pneumático, a pressão aplicada ao êmbolo é regulada por duas válvulas, a primeira delas é uma válvula do reguladora de pressão do tipo diafragma do fabricante FESTO (Figura 8 - 2). Essa válvula é responsável por reduzir a pressão proveniente dos compressores do laboratório (Figura 8 - 1) de 5 bar para 1,5 bar, pressão necessária para alimentar a válvula reguladora de pressão proporcional (Figura 8 - 3).

A válvula reguladora de pressão proporcional utilizada foi do modelo SENTRONIC PLUS da ASCO importada da Alemanha. Essa válvula é responsável por controlar a pressão imposta ao atuador pneumático entre 0 e 1 bar. O passo mínimo de controle de pressão é de 0,01 bar o que resulta em um passo mínimo de tensão de 17,5 Pa. O controle de pressão é obtido eletronicamente mediante o envio de um sinal de tensão de 0 a 10 V que na válvula proporcional é convertido entre 0 e 1 bar, linearmente. Na descarga da válvula proporcional há um sensor de pressão FESTO para monitoramento da pressão regulada (Figura 8 - 5). A saída da válvula proporcional está conectada a uma válvula 3/2 vias (Figura 8 - 4) que permite transmitir a pressão ao cilindro ou despressurizar o sistema.

Para o controle de temperatura do experimento, foi construída uma camisa de refrigeração em alumínio (Figura 8 - 8) onde o atuador pneumático fica inserido, a vedação entre a camisa de refrigeração e a superfície externa do tubo foi obtida com anéis de vedação inseridos em ranhuras construídas na interface da camisa com o tubo. Um banho termostático com circulador modelo PHOENIX II - C25P da Thermo Scientific foi conectado à camisa de refrigeração que envolve o cilindro pneumático (Figura 8 - 7). O banho foi preenchido com uma mistura de 50% de água e 50% de mono-etilenoglicol. Para garantir que a temperatura do banho esteja o mais próximo possível da temperatura na camisa de refrigeração, minimizando a perda térmica no circuito, todas as mangueiras (Figura 8 - 9) e a camisa de refrigeração foram revestidas com isolamento térmico do tipo espuma de poliuretano. Também foram instalados sensores de temperatura na camisa de refrigeração (Figura 8 - 10).

Com a finalidade de prover a alimentação elétrica para todos os componentes eletrônicos do aparato, foi montado um sistema composto por uma fonte de alimentação 24V da MEANWELL, que converte a tensão 110 VAC da rede para 24 VDC, uma placa Step-Down da Texas Instruments e um potenciômetro linear (Figura 8 - 13).

Para o monitoramento da posição da haste em função do tempo, foi utilizado um sensor de posição modelo HCR-100 (Figura 8 - 11) conectado a uma placa ARDUINO UNO (Figura 8 - 12). A precisão do sensor é de 2 mm. Também foi elaborada uma interface computacional para aquisição de dados composta de um programa que roda na placa ARDUINO e um aquisitor de dados na forma de planilha.

A Figura 9 mostra o aparato montado em operação.



Figura 9 – Aparato experimental em operação.

Para realizar a caracterização reológica dos materiais analisados, foi empregado um reômetro com controle de tensão do modelo Haake Mars III. A temperatura foi controlada por um banho termostático com placa de Peltier. O sistema permite mudanças precisas da temperatura da amostra. Todos os testes foram realizados utilizando uma geometria placa paralela de 35 mm de diâmetro com um *gap* de 0,5 mm e superfície serrilhada para evitar o deslizamento na parede (P35TiLS). Também foi utilizada uma cobertura de teflon bipartida para isolar a temperatura entre o ambiente e o sensor reológico e para evitar evaporação de compostos leves da amostra [46] [67].

2.2 Caracterização Reológica

O procedimento para caracterização reológica do Carbopol consistiu em coletar o volume requerido de amostra e posicionar na placa inferior do reômetro utilizando uma espátula. A temperatura da amostra foi ajustada para 25 °C aguardando-se um tempo de 15 min, na sequência a amostra foi submetida a um teste com incremento de tensão discreto em passos logarítmicos. A geometria utilizada foi do tipo placas paralelas com 35 mm de diâmetro ranhuradas com um *gap* de 0,5 mm.

Relativamente ao petróleo parafínico, o histórico térmico influencia nas propriedades. Portanto, é necessário manter um controle rigoroso da temperatura tanto durante a caracterização reológica quanto nas etapas que antecedem o cisalhamento da amostra. A Figura 10 mostra um esquemático com as temperaturas a que uma amostra de petróleo pode ser submetida ao longo do tempo em um ensaio para avaliação de sua tensão limite de escoamento.

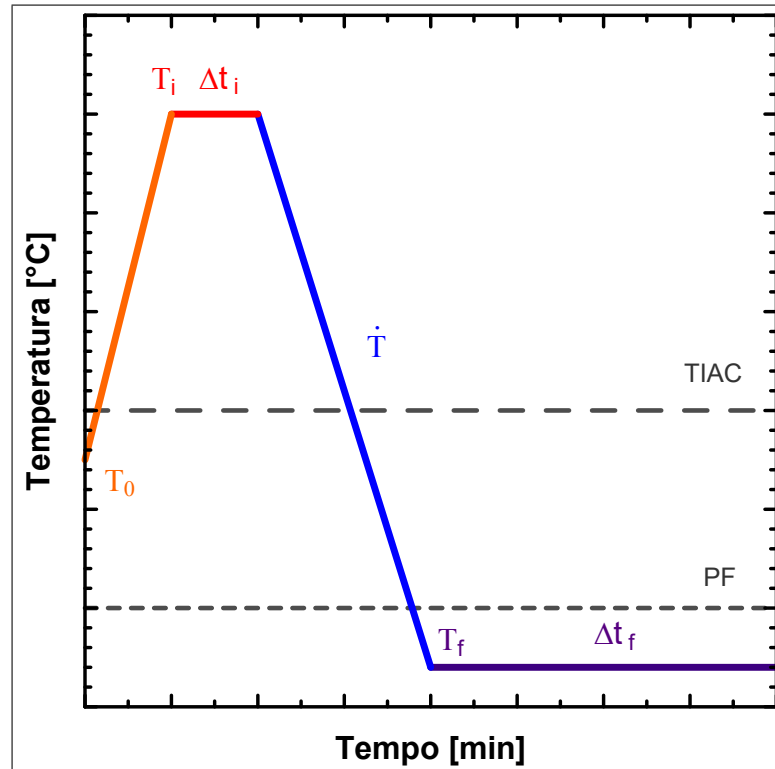


Figura 10 – Esquemático das temperaturas durante um ensaio de medição de tensão limite de escoamento de petróleo parafínico.

Na Figura 10 a TIAC e o ponto de fluidez são marcados em linhas tracejadas. A temperatura inicial da amostra (T_0) temperatura de armazenamento, normalmente é a temperatura ambiente. A amostra deve ser aquecida até uma temperatura inicial (T_i) acima da TIAC a fim de que todas as parafinas sejam solubilizadas no óleo, permanecendo durante um intervalo de tempo (Δt_i) nessa condição. O objetivo dessa etapa é eliminar a história térmica do óleo, a fim de se obter uma melhor reprodutibilidade nos resultados [44]. A etapa de resfriamento, ocorre segundo uma taxa de resfriamento (\dot{T}). Durante a rampa de resfriamento as parafinas começam a solidificar

quando a temperatura fica abaixo da TIAC. Esse processo de resfriamento prossegue até amostra atingir a temperatura de teste (T_f), na qual inicia o processo de envelhecimento que dura um intervalo de tempo (Δt_f). Após o tratamento térmico, o teste reológico com o cisalhamento da amostra é efetivamente iniciado.

Além do histórico térmico, a taxa de cisalhamento da amostra também pode variar ao longo do tempo, resultando em características reológicas diferentes em função do histórico de cisalhamento. Todos os testes foram realizados com taxa de cisalhamento nula durante as etapas de aquecimento, rampa de resfriamento e envelhecimento.

Os ensaios com petróleo seguiram o seguinte protocolo: agitação de garrafa por três minutos, coleta imediata da amostra com uma pipeta e inserção da amostra na placa inferior do reômetro. Em todos os testes, a amostra foi aquecida a partir de T_0 (25 °C), até T_i . Como o processo de dissolução das parafinas não é instantâneo, aguardou-se 30 minutos na temperatura de aquecimento da amostra (T_i). Foram avaliadas as temperaturas de 50 °C e 60 °C. Em seguida foi iniciada a rampa de resfriamento aplicando uma taxa de resfriamento de $\dot{T} = 0,76\text{ °C}/\text{min}$, mesma taxa de resfriamento empregada no aparato experimental. Após atingir a temperatura de teste T_f (4 °C), a amostra foi mantida nessa temperatura por um tempo Δt_f (2 h), suficiente para precipitar os cristais de parafina e formar a estrutura gelificada.

Após o processo de tratamento térmico, a amostra foi submetida a um teste com incremento de tensão discreto em passos logarítmicos conforme método descrito por Tarcha [46]. A geometria utilizada foi do tipo placas paralelas com 35 mm de diâmetro e ranhuradas para evitar o deslizamento com um *gap* de 0,5 mm.

O petróleo utilizado nos testes, denominado ESP-04 é um petróleo da costa brasileira. Segundo resultados da análise de Saturados Aromáticos Resinas e Asfaltenos (SARA) esse petróleo é composto por 30 % de saturados, sendo classificado como um petróleo parafínico. Os demais componentes do petróleo estudado estão distribuídos da seguinte forma: 5% de asfaltenos, 20% de resinas e 45% de aromáticos.

A Tabela 1 mostra as informações relevantes a respeito das temperaturas críticas envolvidas no processo de cristalização das parafinas. A TIAC é de 39 °C e o ponto de fluidez determinado conforme a norma ASTM D97 é de 9 °C.

Tabela 1 – Propriedades do petróleo ESP-04

Propriedade	Valor
°API	29,4
Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais (TIAC)	39 °C
Ponto de Fluidez (PF)	9 °C

2.3 Procedimento Experimental

O procedimento experimental empregado nos testes tem como objetivo avaliar a movimentação do fluido contido no interior do tubo ao impor diferentes tensões. Para determinar a tensão aplicada ao fluido é necessário analisar as forças aplicadas ao êmbolo. A Figura 11 apresenta um esquemático do tubo, do êmbolo e as forças aplicadas ao sistema quando o tubo está completamente vazio.

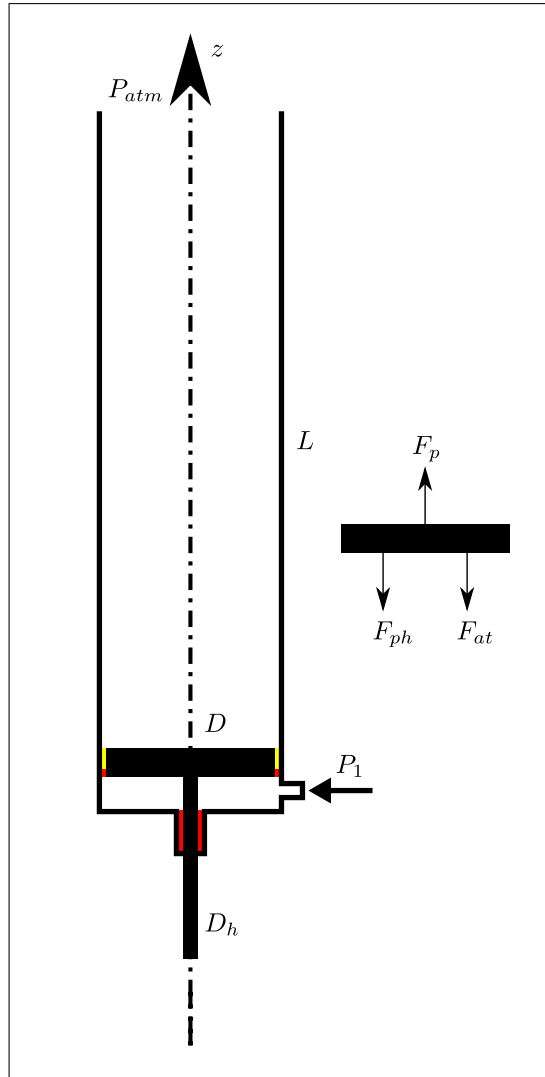


Figura 11 – Esquemático das forças atuantes no êmbolo

Considerando o equilíbrio de forças no conjunto êmbolo/haste na direção z , escreve-se $\sum F_z = 0$. As forças atuantes são: a pneumática (F_p), peso do conjunto haste/êmbolo (F_{ph}) e atrito (F_{at}). A força pneumática e a força devido ao peso da haste são calculadas pelas seguintes expressões, respectivamente, $F_p = P \frac{\pi(D^2 - D_h^2)}{4}$ e $F_{ph} = m_h g$. Desse modo, a expressão final para a força de atrito em função dos parâmetros conhecidos é dada pela equação 2.1.

$$F_{at} = F_p - F_{ph} = P \frac{\pi(D^2 - D_h^2)}{4} - m_h g \quad (2.1)$$

Onde P é a pressão manométrica aplicada ao êmbolo, D é o diâmetro do tubo, D_h é o diâmetro da haste, m_h a massa da haste e g aceleração da gravidade.

Para a determinação da força de atrito empregou-se o seguinte procedimento. Inicialmente o atuador e o êmbolo estão limpos e secos, pressuriza-se o êmbolo em passos até que sejam observados indícios de movimentação da haste. Caso não tenha sido observada a movimentação da haste, a pressão é incrementada até o próximo passo. A força de atrito é determinada substituindo a menor pressão em que se observa o deslocamento da haste, usando a equação (2.1). A força de atrito é descontada nos testes em que o tubo está preenchido com fluido.

Para a validação da bancada foram realizados testes acoplado diferentes pesos à haste (F_{pcarga}) e medindo a relação entre a pressão medida e a pressão calculada. O balanço de forças para o caso em que há um peso acoplado à haste é dado pela seguinte equação.

$$F_{at} = F_p - F_{ph} - F_{pcarga} = P \frac{\pi(D^2 - D_h^2)}{4} - m_h g - F_{pcarga} \quad (2.2)$$

Cada teste foi repetido 5 vezes para cada carga, sendo obtida a média da força de atrito medida para cada carga ($\overline{F_{at_i}}$) e a força de atrito média global $\overline{F_{at}}$. Dessa forma, é possível determinar uma pressão pneumática calculada ($P_{calculada}$) utilizando a força de atrito média $\overline{F_{at}}$.

$$P_{calculada} = \frac{F_{ph} + F_{pcarga} + \overline{F_{at}}}{\frac{\pi(D^2 - D_h^2)}{4}} \quad (2.3)$$

Essa pressão calculada pode ser comparada com a média das pressões medidas em cada teste ($\overline{P_{medida}}$). Esse comparativo é visualizado na Figura 12. As barras verticais são construídas com a pressão calculada considerando o desvio padrão da força de atrito determinada para cada carga.

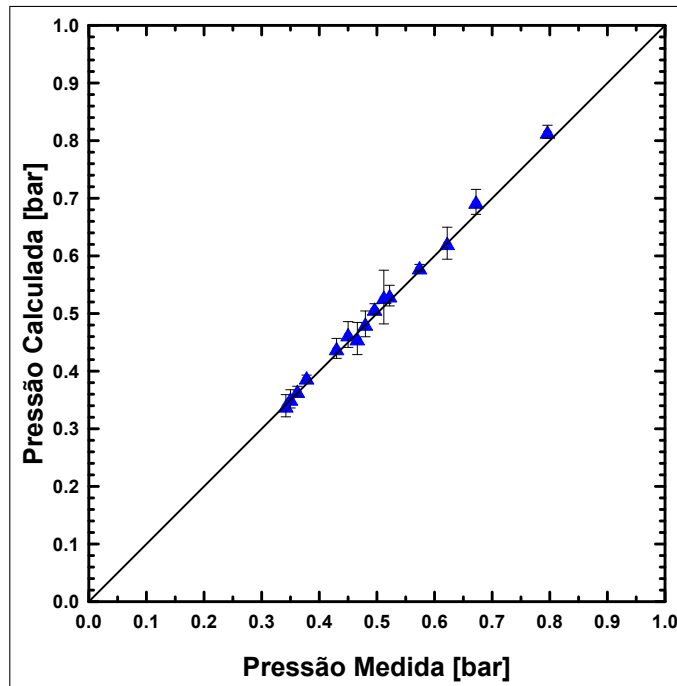


Figura 12 – Comparativo entre pressão medida e pressão calculada.

Na Figura 12 é possível notar uma boa concordância entre os valores medidos e calculados, indicando que a força de atrito média é representativa e não varia significativamente em função da carga aplicada.

A Figura 13a mostra um esquemático do tubo, êmbolo e das forças aplicadas ao sistema quando o tubo está preenchido com fluido. As forças atuantes são a força pneumática (F_p), força peso do conjunto haste/êmbolo (F_{ph}), força de atrito (F_{at}) e força peso do fluido contido no tubo (F_{pf}).

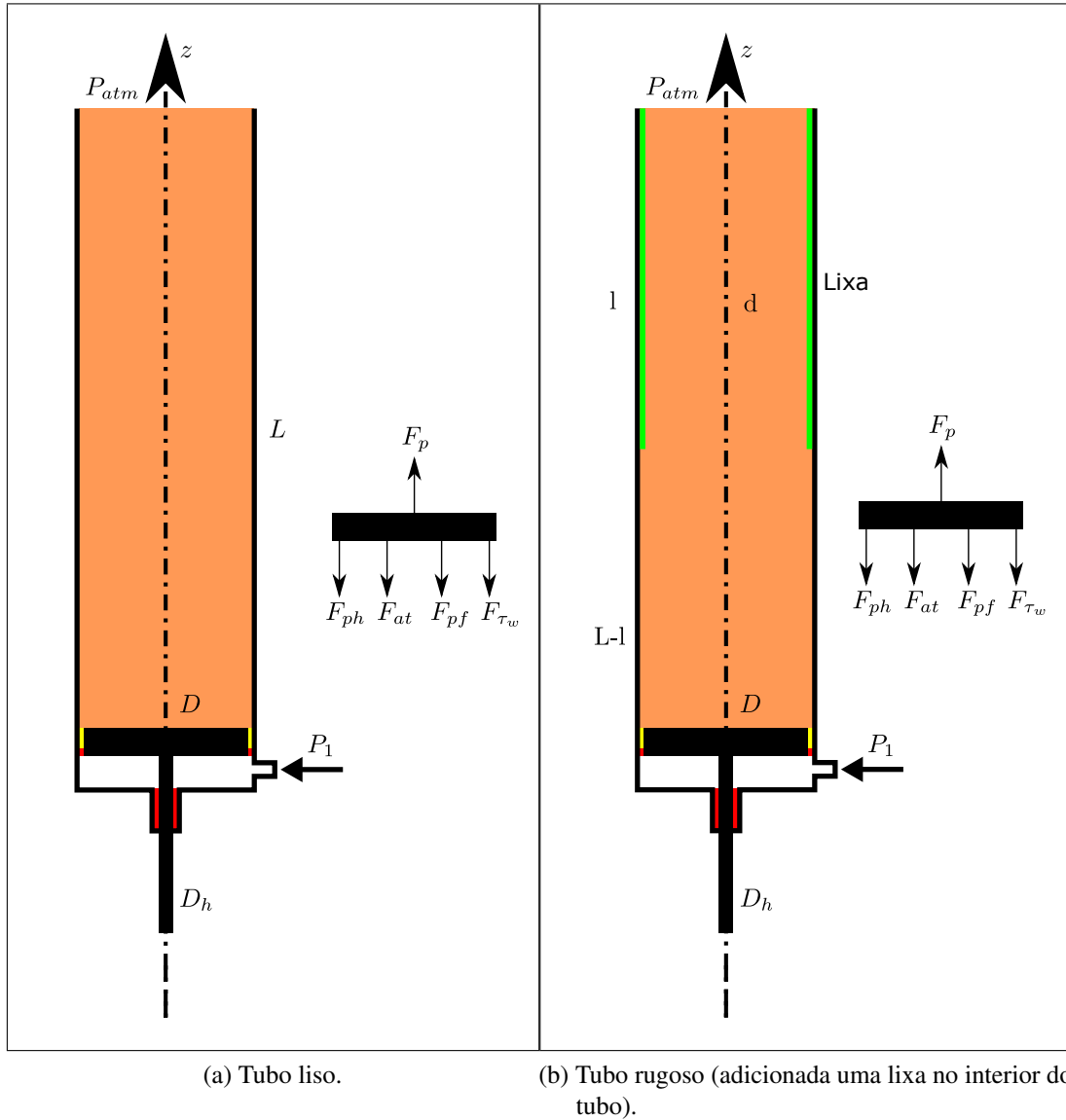


Figura 13 – Esquemático do tubo preenchido com fluido.

Usando a equação do balanço de forças no êmbolo 2.4 e substituindo as expressões da força pneumática, peso da haste e peso do fluido chega-se à força líquida aplicada para promover o escoamento do fluido (F_{τ_w}).

$$F_{\tau_w} = F_p - F_{ph} - F_{at} - F_{pf} = P \frac{\pi(D^2 - D_h^2)}{4} - m_h g - F_{at} - \rho g L \frac{\pi D^2}{4} \quad (2.4)$$

Obtém-se a tensão aplicada dividindo (F_{τ_w}) pela área lateral do tubo chegando se à equação (2.5) que fornece a tensão líquida aplicada para deslocar o material contido no tubo.

$$\tau_w = \frac{1}{\pi DL} \left[P \frac{\pi(D^2 - D_h^2)}{4} - m_h g - F_{at} - \rho g L \frac{\pi D^2}{4} \right] \quad (2.5)$$

Para realizar os ensaios de reinício de escoamento, o tubo é preenchido com o fluido desejado e a temperatura é ajustada. Em seguida, aplica-se uma tensão constante, pressurizando o êmbolo e a posição da haste é monitorada ao longo do tempo.

Os ensaios de reinício de escoamento com petróleo parafínico foram realizados com o mesmo tratamento térmico executado na caracterização reológica. Ao finalizar a etapa de espera na temperatura final do teste (T_f) verificou-se um encolhimento do óleo em todos os testes. A Figura 14 mostra como o encolhimento do petróleo foi medido. O tubo era sempre preenchido completamente e após o tratamento térmico do petróleo, a interface estava sempre abaixo da extremidade do tubo.

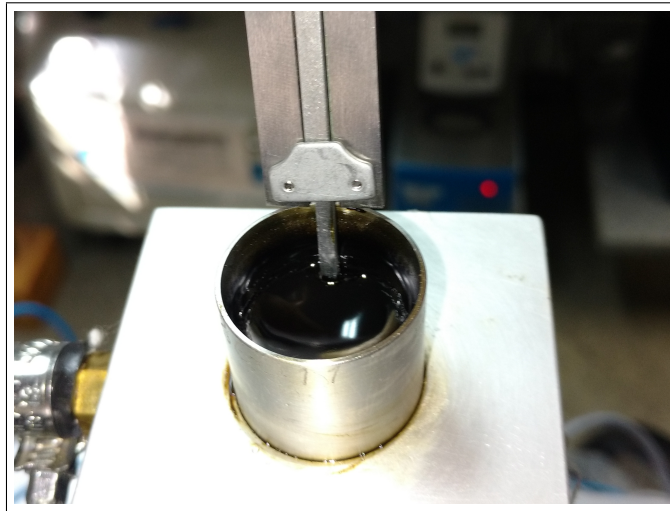


Figura 14 – Encolhimento do petróleo.

Para corrigir o efeito da contração do óleo, o comprimento (L) utilizado na equação 2.5 foi corrigido subtraindo-se o encolhimento medido.

Com o objetivo de avaliar os efeitos do deslizamento, também foram realizados testes alterando a rugosidade interna do tubo. Tal efeito foi obtido empregando uma lixa enrolada em formato cilíndrico inserida em um parte do comprimento do tubo conforme mostrado na Figura 13b. Para os testes com lixa foi corrigido o peso do fluido contido no tubo pois parte desse é ocupado pela lixa. A área lateral na qual a força pneumática é aplicada também é alterada em função da presença da lixa. Os testes com lixa foram realizados com uma lixa com comprimento equivalente a metade do comprimento do tubo ($l = 150$ mm).

Usando a equação do balanço de forças no êmbolo e desenvolvendo-a chega-se à equação 2.6 que fornece a tensão líquida aplicada ao material contido no tubo no caso em que há uma lixa

posicionada internamente em parte da extensão do tubo.

$$\tau_w = \frac{1}{\pi D(L-l) + \pi dl} \left[P \frac{\pi(D^2 - D_h^2)}{4} - m_h g - F_{at} - \frac{\pi \rho g}{4} [LD^2 - l(D^2 - d^2)] \right] \quad (2.6)$$

Com relação ao controle de temperatura durante os ensaios, os testes com Carbopol foram todos realizados a temperatura de 25 °C. Nos ensaios com petróleo, conforme discutido anteriormente é necessário impor um ciclo de aquecimento seguido de rampa de resfriamento até à temperatura de 4 °C. Para verificar a eficiência da camisa de refrigeração foi instalado um termopar no interior do tubo com o intuito de observar as diferenças entre as temperaturas do banho e do interior do tubo. Na Figura 15 é mostrado um registro das temperaturas no banho e no interior do tubo ao longo do tempo. Durante a rampa de aquecimento e o patamar, a diferença entre as temperaturas é menor que 0,5 °C. Na rampa de resfriamento a diferença chega no máximo a 1,0 °C no final da rampa. Para corrigir essa diferença de temperatura, o banho foi setado em 3 °C. A taxa de resfriamento média obtida foi de 0,76 °C/min. Essa taxa de resfriamento fixa foi utilizada devido à impossibilidade de alterar a taxa de resfriamento imposta pelo controlador térmico do banho.

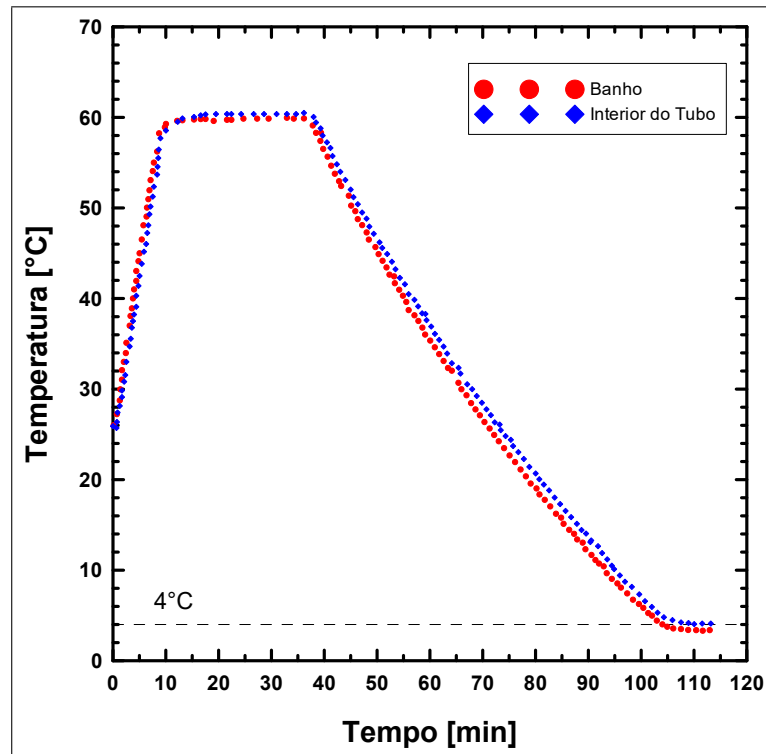


Figura 15 – Comparativo entre temperatura do banho e temperatura no interior do tubo.

3 Resultados

3.1 Caracterização Reológica

Foi realizado um ajuste do modelo Herschel-Bulkley aos dados experimentais da caracterização reológica das soluções de Carbopol 1%, 5%, 7,5% e 10%. Na Figura 16 são apresentados os pontos experimentais das *flowcurves* e os respectivos ajustes do modelo em linhas sólidas. Verifica-se uma boa aderência entre os dados experimentais e o modelo de Herschel-Bulkley, em concordância com resultados apresentados na literatura [15] [14] [30]. O Carbopol se comporta como um sólido elástico para tensões abaixo da tensão limite de escoamento. O modelo SMD também apresentou um bom ajuste aos dados experimentais. Entretanto, ele prevê um comportamento newtoniano para tensões abaixo da tensão limite de escoamento, não sendo o mais apropriado para descrever o comportamento elástico do Carbopol abaixo da TLE.

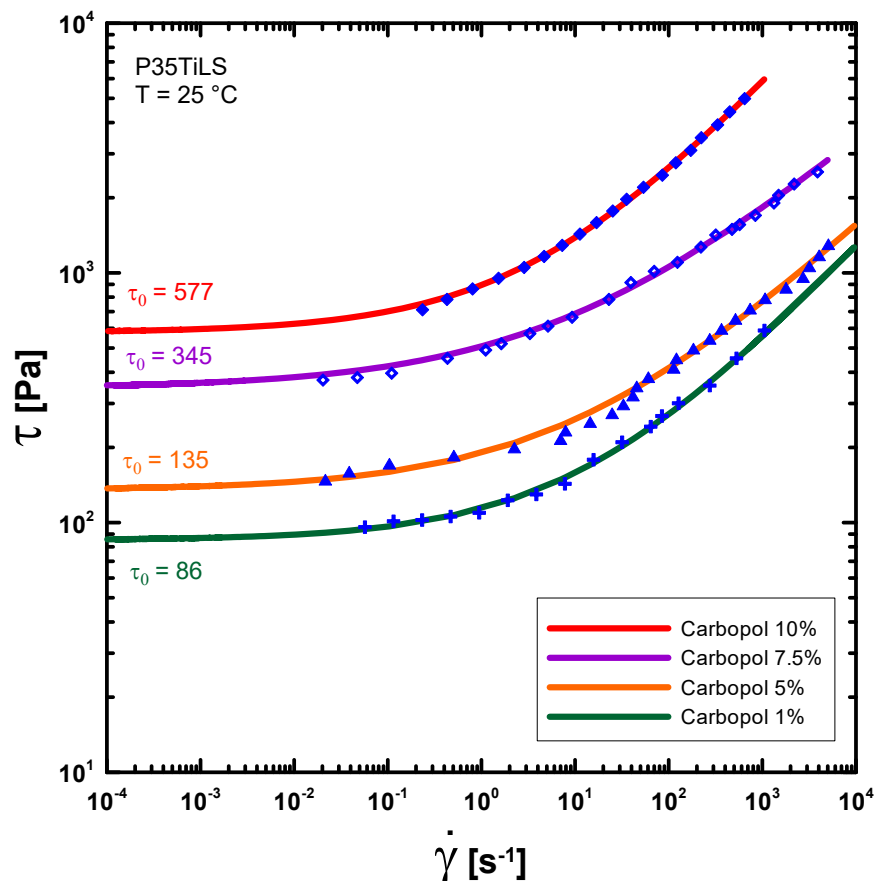


Figura 16 – Resultados experimentais e ajuste do modelo Herchel-Bulkley - *Flowcurves* para as soluções de Carbopol 1%, 5% 7,5 % e 10%.

As tensões limite de escoamento obtidas ao ajustar o modelo de Herchel-Bulkley aos pontos experimentais foram de 86 Pa, 135 Pa, 345 Pa e 577 Pa para as soluções de Carbopol 1%, 5%, 7,5% e 10%, respectivamente. Portanto, quanto maior a concentração das soluções maior a tensão

limite de escoamento, esse resultado é consistente com outros estudos que avaliaram a tensão limite de escoamento do Carbopol para diferentes concentrações [25] [28].

Na Tabela 2 é apresentado um resumo dos resultados da caracterização reológica do Carbopol.

Tabela 2 – Caracterização reológica do Carbopol - Resumo

Solução	τ_0	K	n
Carbopol 1%	86	28,96	0,4046
Carbopol 5%	135	55,08	0,3536
Carbopol 7.5%	345	163,05	0,3204
Carbopol 10%	577	316,10	0,4076

Os resultados de tensão limite de escoamento obtidos com o ajuste do modelo Herschel-Bulkley foram utilizados como referência para comparação com os resultados obtidos na bancada experimental.

Os resultados da caracterização reológica da amostra de petróleo parafínico são mostrados na Figura 17. Foram avaliadas duas temperaturas iniciais da amostra (T_i) 50 e 60 °C. Para ambas as temperaturas testadas, as *flowcurves* apresentam uma tensão característica na qual a taxa de cisalhamento aumenta abruptamente, indicando a desestruturação do material. Para a temperatura inicial de 60 °C a tensão limite de escoamento obtida foi de 270 Pa, enquanto para a temperatura de 50 °C a TLE foi de 190 Pa. Esses resultados, tensão limite de escoamento maior quanto maior a temperatura inicial de aquecimento, estão em concordância com os resultados obtidos por Vargas *et al.* [67] que mostraram um incremento da TLE com o aumento da temperatura inicial de aquecimento da amostra para temperaturas iniciais de aquecimento de até 80 °C.

Os resultados de tensão limite de escoamento mostrados na Figura 17 foram utilizados para comparação com os resultados obtidos nos ensaios na bancada.

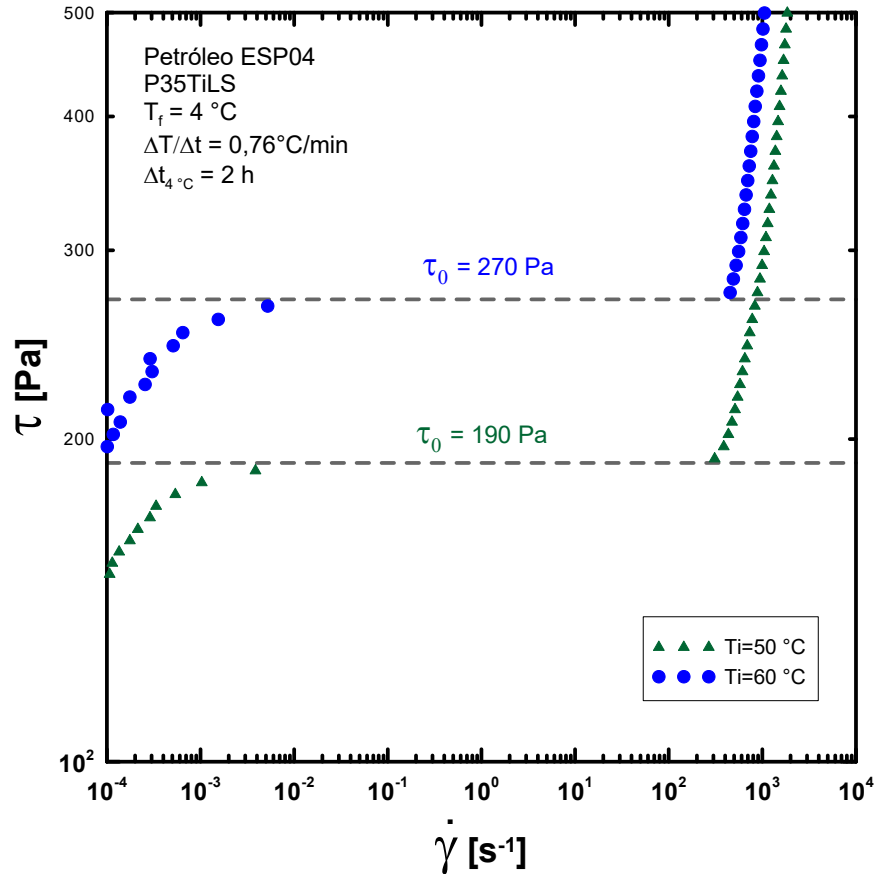


Figura 17 – *Flowcurve* - ESP04 - Avaliação da TLE para diferentes temperaturas iniciais de aquecimento da amostra (T_i).

3.2 Ensaios na Bancada - Carbopol

Os resultados para os ensaios realizados na bancada são apresentados da seguinte forma: nos gráficos são mostradas as velocidades do pistão em função da tensão imposta. Essa abordagem foi utilizada em função do comportamento viscoplástico do material, tornando necessária a definição de um critério para identificar a tensão crítica (τ_c) que resulta no efetivo reinício do escoamento.

Quando a tensão imposta é baixa, ou seja, insuficiente para reiniciar o escoamento, o pistão se desloca com uma velocidade próxima de zero, essa movimentação com velocidade baixa pode ser atribuída a deformações elásticas e a um estágio inicial de deslizamento. Entretanto, ao incrementar a tensão imposta, verifica-se uma tensão característica em que ocorre um incremento abrupto na velocidade do pistão, indicando que a tensão imposta é suficiente para reiniciar o escoamento. A tensão crítica foi definida como a média entre a tensão em que ocorre o incremento abrupto da velocidade e a tensão imediatamente anterior a ela, na qual o pistão apresenta velocidade próximo de zero.

Nos gráficos a seguir são mostrados os resultados para tubo liso e tubo rugoso (lixa com 50% do comprimento total) para cada uma das concentrações de Carbopol. As tensões que marcam o

reinício do escoamento são indicadas com setas. As tensões críticas para os casos do tubo liso e rugoso são marcadas com uma linha tracejada vertical vermelha e azul, respectivamente. A tensão limite de escoamento obtida no reômetro é representada por uma linha vertical tracejada na cor verde.

Os resultados obtidos nos ensaios realizados na bancada para o Carbopol 1% são mostrados na Figura 18. Para tensões inferiores 40 Pa a velocidade é próxima de zero. Entretanto, ao aplicar uma tensão de 45 Pa observa-se que o pistão passa a ter uma velocidade de $3,3 \times 10^{-4}$ m/s, incrementando a tensão para 63 Pa a velocidade aumenta para $1,6 \times 10^{-3}$ m/s. Portanto, é possível concluir que a tensão crítica para reiniciar o escoamento é de 54 Pa, média entre 45 e 63 Pa. A TLE foi de 86 Pa o que demonstra a existência de um deficit entre essa e a tensão crítica.

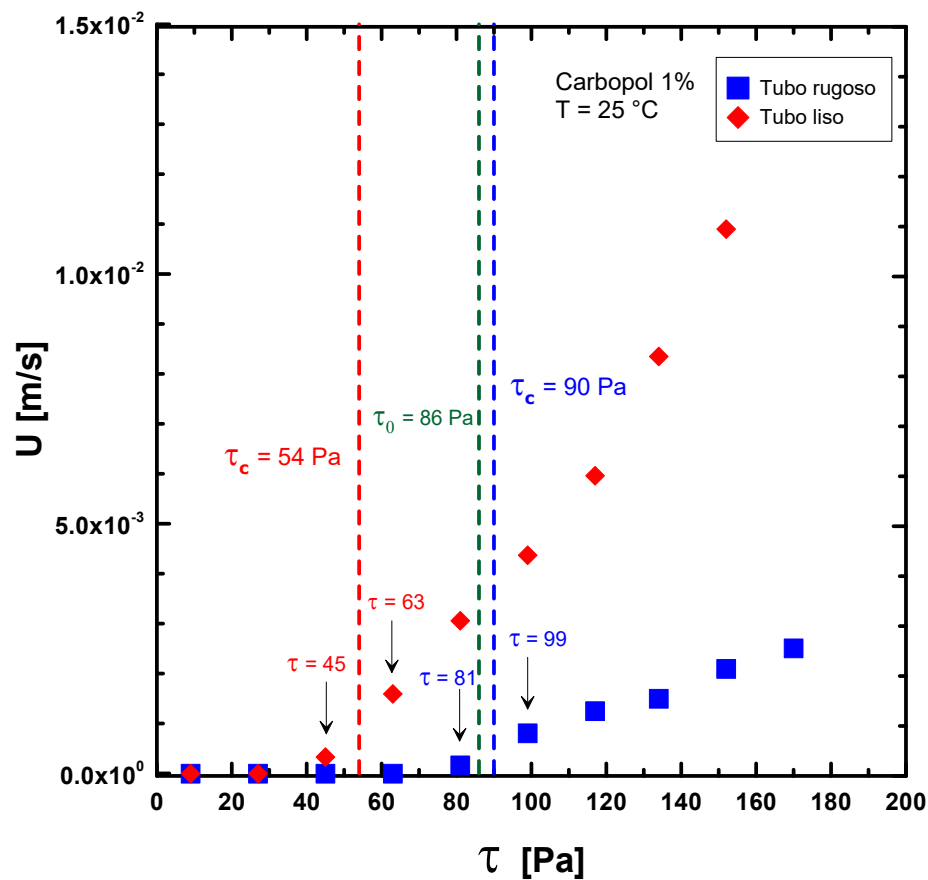


Figura 18 – Velocidade do pistão em função da tensão aplicada - Carbopol 1%

No caso do tubo rugoso, para tensões impostas de até 70 Pa a velocidade do pistão é praticamente nula. Para uma tensão de 81 Pa a velocidade do pistão é de $1,7 \times 10^{-4}$ m/s e para uma tensão de 99 Pa a velocidade aumenta cinco vezes atingindo $8,1 \times 10^{-4}$ m/s. Portanto, a tensão crítica foi de 90 Pa, média entre 81 Pa e 99 Pa. Fica evidente que a adição de um trecho do tubo com paredes rugosas reduz o deficit de tensão entre a TLE e a tensão crítica.

A diferença relativa entre a tensão limite de escoamento obtida no reômetro e a tensão crítica foi definida como o fator de deslizamento $FD = (\tau_0 - \tau_c)/\tau_0$. Para o carbopol 1% o fator de

deslizamento foi de 0,37 no caso do tubo liso. Para o tubo rugoso o fator de deslizamento foi de -0,05.

Os resultados obtidos nos ensaios realizados na bancada para o reinício de escoamento do Carbopol 5% são mostrados na Figura 19. Para o tubo liso, as tensões de 41 Pa e 59 Pa o pistão apresenta uma velocidade em torno de $4,0 \times 10^{-4}$ m/s, porém quando a tensão aplicada é de 76 Pa a velocidade aumenta para $1,5 \times 10^{-3}$ m/s. Portanto, a tensão crítica nesse caso foi de 68 Pa. Analisando o caso com tubo rugoso, verifica-se que até uma tensão de 117 Pa a velocidade do pistão é nula. Entretanto, quando a tensão imposta atinge 134 Pa, a velocidade do pistão é de $6,4 \times 10^{-4}$ m/s, indicando o início do escoamento. Portanto, a tensão crítica para esse caso foi de 125 Pa. O fator de deslizamento reduziu de 0,50 no caso do tubo liso para 0,07 no caso com tubo rugoso.

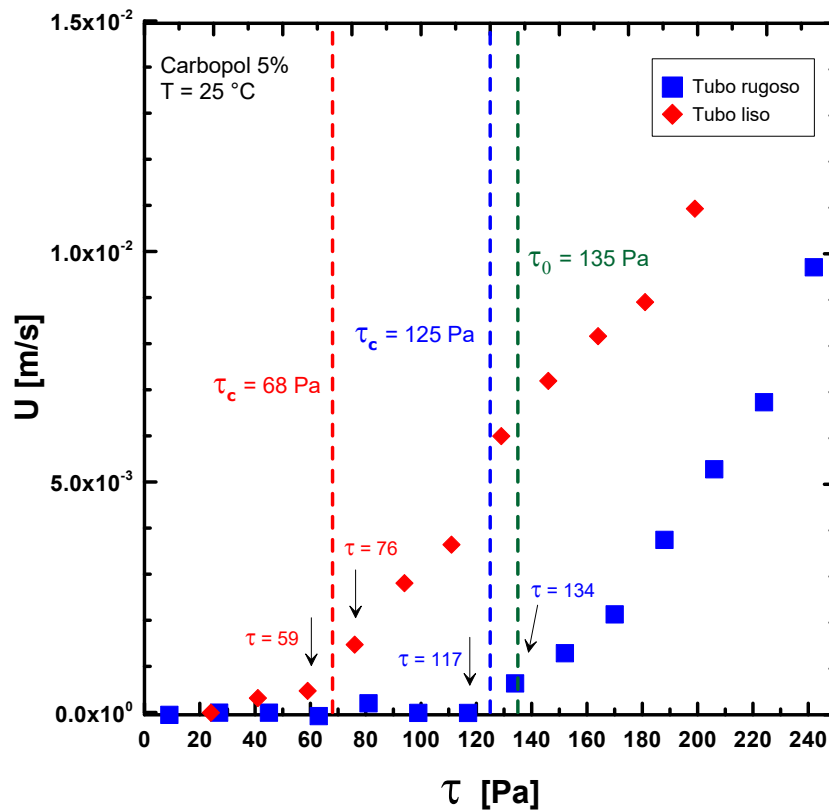


Figura 19 – Velocidade do pistão em função da tensão aplicada - Carbopol 5%.

Para o Carbopol 7,5 %, na Figura 20, a tensão crítica para as superfícies lisa e rugosa foi, respectivamente, 155 e 287 Pa e o fator de deslizamento correspondente foi de 0,55 e 0,17.

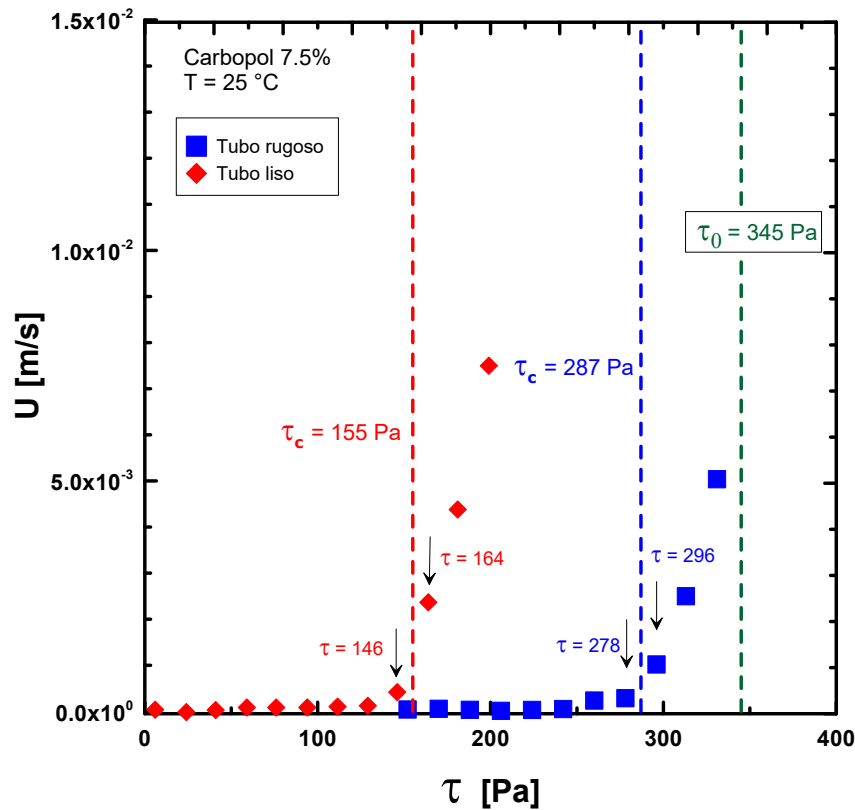


Figura 20 – Velocidade do pistão em função da tensão aplicada - Carbopol 7.5%.

Os resultados para o Carbopol 10 % são mostrados na Figura 21. No caso do tubo liso, para tensões inferiores a 200 Pa o pistão apresenta velocidade nula. Para a tensão de 234 Pa a velocidade atinge $3,0 \times 10^{-4}$ m/s indicando que o material contido no tubo começa a ceder. Prosseguindo com o aumento de tensão para 269 Pa a velocidade atinge $1,1 \times 10^{-3}$ m/s, apresentando um incremento da velocidade com a tensão a partir desse ponto, indicando que o material começa a escoar. Portanto, a tensão crítica foi de 251 Pa para o caso do tubo liso.

Para o tubo rugoso, verifica-se que para tensões até 325 Pa a velocidade do pistão é nula. Para uma tensão de 342 Pa a velocidade é de $1,2 \times 10^{-4}$ m/s, sendo que na tensão de 360 Pa a velocidade salta cerca de 5 vezes para $6,1 \times 10^{-4}$ m/s indicando o início do escoamento. Portanto, a tensão crítica para esse caso foi de 351 Pa.

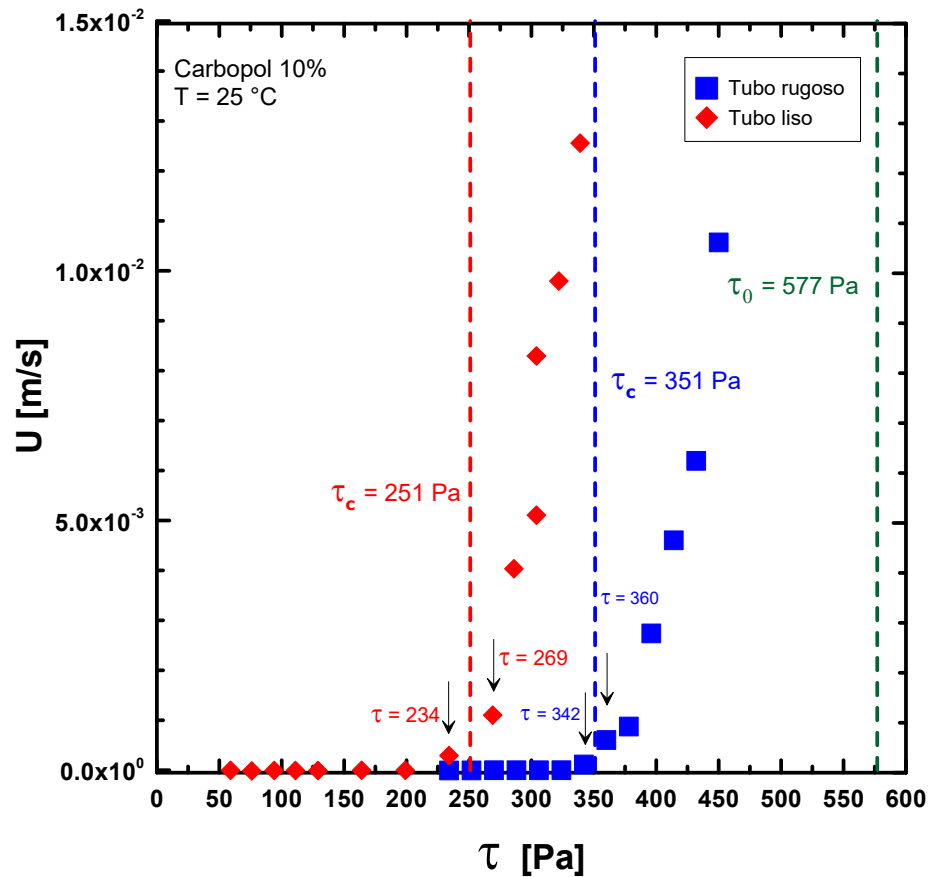


Figura 21 – Velocidade do pistão em função da tensão aplicada - Carbopol 10%

Os fatores de deslizamento correspondentes aos casos de tubo liso e rugoso para o Carbopol 10 % foram de 0,56 e 0,39 respectivamente. Esses resultados indicam que mesmo no caso rugoso o deslizamento não foi completamente eliminado.

Na Tabela 3 é apresentado um resumo dos resultados obtidos. São mostradas as tensões limite de escoamento, as tensões críticas e os fatores de deslizamento para cada uma das concentrações de Carbopol avaliadas.

Para todas as concentrações de Carbopol, o fator de deslizamento reduziu no caso do tubo rugoso. Para as soluções de Carbopol 7,5 % e 10 % apesar da redução no fator de deslizamento no caso com tubo rugoso, esse permaneceu significativo 0,17 e 0,39, respectivamente, indicando que mesmo no caso do tubo rugoso o deslizamento continua expressivo.

Tabela 3 – Reinício de Escoamento do Carbopol - Resumo.

	Reômetro	Tubo liso		Tubo rugoso	
Carbopol	$\tau_0 (Pa)$	$\tau_c (Pa)$	FD	$\tau_c (Pa)$	FD
1 %	86	54	0,37	90	-0,05
5 %	135	68	0,50	125	0,07
7,5 %	345	155	0,55	287	0,17
10 %	577	251	0,56	351	0,39

Adicionalmente, os resultados indicam que quanto maior a TLE do Carbopol maior o fator de deslizamento, sendo um indicativo de que ele aumenta com o incremento da TLE do material, ou seja, quanto mais viscoplástico o material maior o deslizamento. Esse comportamento é esperado uma vez que a lei de deslizamento de Navier prevê que a velocidade de deslizamento é proporcional à tensão de cisalhamento na parede ($U_S = \beta \tau_w$).

A fim de comparar os resultados desse trabalho com o trabalho de Liu *et al.* [30] foram calculados os fatores de deslizamento considerando a tensão limite de escoamento e a tensão definida pelo autor como crítica (τ_w^*). Para a concentração de Carbopol 0,13 % a TLE foi de 7,9 Pa, no caso do tubo liso a tensão crítica foi de 3,5 Pa no caso do tubo liso e 9,4 Pa no caso do tubo rugoso, resultando em um FD de 0,56 no primeiro caso e -0,19 no segundo. Para o Carbopol 0,5% a TLE foi de 79 Pa, a tensão crítica no caso do tubo liso foi de 21 Pa e no caso do tubo rugoso 89 Pa, resultando em FD de 0,73 e -0,13, respectivamente. Portanto, os resultados de Liu *et al.* [30] indicam que quanto maior a TLE maior o deslizamento, em concordância com os resultados obtidos nesse trabalho.

No trabalho de Sierra *et al.* [38] é reportada uma boa concordância entre os resultados de tensão crítica para reinício do escoamento obtidos em bancada experimental e no reômetro. Foi utilizado um tubo rugoso e as soluções 0,1 % e 0,15 % com tensões limite de escoamento de 3,7 e 19,3 Pa, respectivamente.

Em síntese, o deslizamento apresenta uma influência significativa para o reinício do escoamento de Carbopol. Para concentrações de Carbopol de até 5 % em tubos rugosos há uma boa concordância entre a TLE avaliada por reometria e tensão crítica para o reinício do escoamento em tubo. Entretanto, para as concentrações mais altas (7,5 % e 10 %) há um desvio entre a TLE e a tensão crítica, indicando que o deslizamento permanece significativo mesmo no caso do tubo rugoso.

3.3 Ensaios na Bancada - Petróleo Parafínico

Os resultados para os ensaios realizados com petróleo na bancada são apresentados utilizando gráficos de tensão x velocidade, assim como foi mostrado para o Carbopol. A tensão crítica (τ_c) que resulta no efetivo reinício do escoamento é identificada e comparada com a TLE.

Nos ensaios com petróleo, foi verificado um encolhimento do óleo durante o tratamento térmico. O encolhimento pode ocasionar a perda de contato entre o óleo gelificado e as paredes da tubulação, resultando em deslizamento no momento do reinício do escoamento [55] [54]. Como o tubo está posicionado na vertical, apesar do encolhimento, a ação da gravidade faz com que o óleo mantenha o contato com a parede, pois o encolhimento radial é compensado axialmente pela redução do nível do óleo no tubo. Em experimentos nos quais o tubo está posicionado na horizontal o encolhimento pode fazer com que toda a geratriz superior perca contato com o gel [49] [54] o que resulta em uma tensão necessária para reiniciar o escoamento menor do que no caso em que as paredes do tubo estão completamente molhadas pelo gel.

Para a temperatura inicial de 60 °C o encolhimento foi de 4 % e para a temperatura inicial de 50 °C o encolhimento foi de 3 %. Esses resultados estão em concordância com a literatura. Henault *et al.* [43] reportaram um encolhimento da ordem de 8 % quando a amostra é submetida a uma pressão maior do que 700 KPa durante o resfriamento. Por outro lado, para pressões menores do que 280 KPa que é o caso do experimento em questão, o encolhimento é foi menor do que 5 %. O encolhimento foi considerado para corrigir a tensão aplicada nos testes de reinício de escoamento. Essa correção foi implementada subtraindo-se o encolhimento do comprimento total do tubo preenchido com fluido.

Os resultados relativos ao reinício de escoamento de petróleo parafínico são mostrados nas figuras a seguir. São mostradas as velocidades do pistão para cada tensão aplicada. A tensão crítica corresponde a uma linha tracejada marcada em vermelho nos gráficos. Ela foi determinada avaliando-se a média entre a tensão que ocasiona um incremento abrupto da velocidade e a tensão imediatamente anterior, mesmo critério utilizado para o Carbopol. A tensão limite de escoamento avaliada na caracterização reológica é mostrada em linhas tracejadas em verde.

Para o caso com temperatura inicial de aquecimento de 50 °C o os resultados são mostrados na Figura 22. Para a tensão de 139 Pa, imediatamente antes do material ceder, a velocidade do pistão é próxima de zero. Entretanto, ao aplicar uma tensão de 156 Pa, ocorre um incremento abrupto na velocidade, marcando a desestruturação do material e o início do seu escoamento. Portanto, a tensão crítica nesse caso foi de 148 Pa.

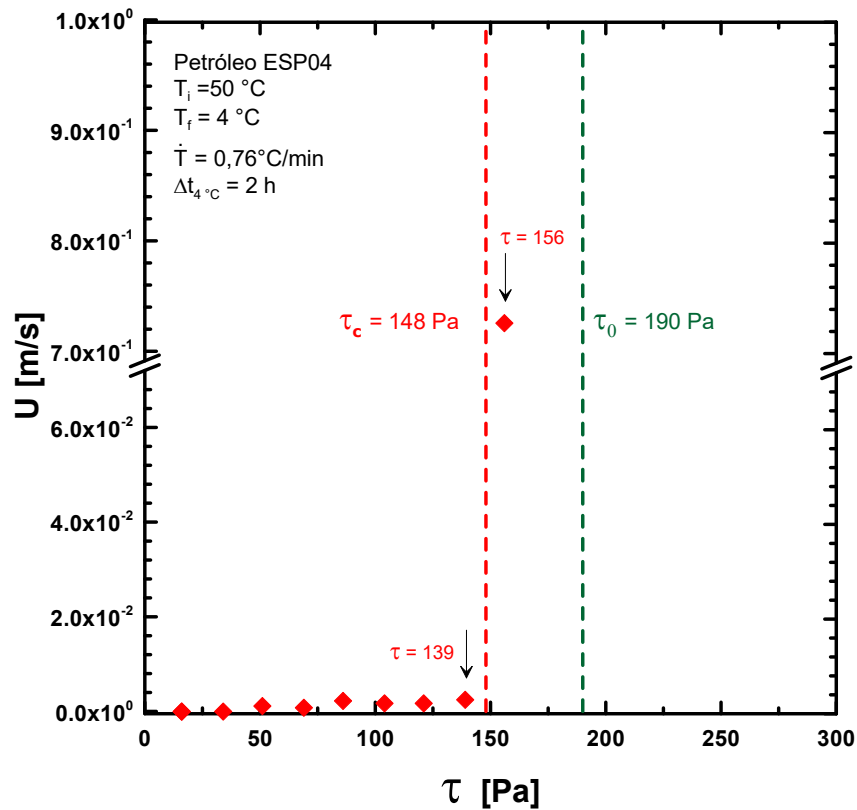


Figura 22 – Velocidade do pistão x Tensão imposta - Óleo ESP-04 - $T_i = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$

Comparando a TLE (190 Pa) com a tensão crítica (148 Pa) obtém-se um fator de deslizamento de 0,22. Na Figura 23 é apresentado o *plug* de petróleo gelificado expulso do tubo. É possível notar que a parte do *plug* que está próxima da parede está mais desestruturada, sendo um indicativo de que essa camada de material pode ter atuado como um lubrificante, facilitando o deslocamento do núcleo sólido do *plug*.



Figura 23 – *Plug* de óleo gelificado - ESP-04 - $T_i = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$

Os resultados relativos à temperatura inicial de aquecimento de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ são mostrados na Figura 24. Nesse caso, para uma tensão a partir de 100 Pa o pistão se desloca velocidades da ordem de

$1,0 \times 10^{-3}$ m/s, esse comportamento persiste até a tensão de 244 Pa. Quando a tensão aplicada atinge 261 Pa a velocidade do pistão apresenta um incremento abrupto, indicando o reinício do escoamento. Dessa forma, a tensão crítica para esse caso foi de 252 Pa e o fator de deslizamento 0,07.

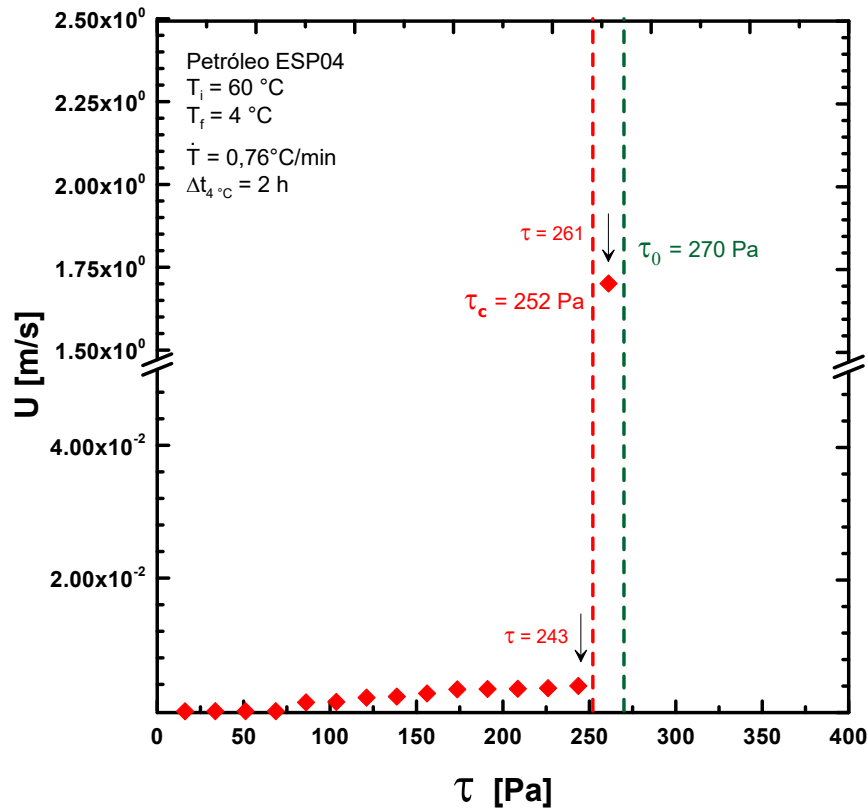


Figura 24 – Velocidade do pistão x Tensão imposta - Óleo ESP-04 - $T_i = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

A Figura 25 mostra o gel expulso do tubo para o caso com temperatura inicial de 60 °C. É possível notar que o *plug* está completamente íntegro e não há uma camada mais desestruturada nas proximidades das paredes, diferentemente do *plug* de parafina observado no caso apresentado anteriormente ($T_i = 50$ °C - Figura 23).



Figura 25 – *Plug* de óleo gelificado - ESP-04 - $T_i = 60$ °C

Comparando o reinício do escoamento do petróleo parafínico com o do Carbopol, nota-se que no caso do petróleo a quebra ocorre de forma mais abrupta, sendo caracterizada por um aumento drástico da velocidade no momento da quebra da microestrutura.

Na Tabela 4 é apresentado um resumo dos resultados dos experimentos de reinício de escoamento de petróleo parafínico. Os ensaios foram realizados somente com tubo liso. Como o petróleo parafínico gelificado apresentou fatores de deslizamento menores do que os do Carbopol, não foram realizados os testes com tubo rugoso para petróleo parafínico.

Tabela 4 – Ensaios de Reinício de Escoamento do Petróleo - Resumo

T_i (°C)	τ_0 (Pa)	τ_c (Pa)	FD
50	190	148	0,22
60	270	252	0,07

No caso em que a temperatura inicial de aquecimento da amostra foi de 60 °C há uma boa aderência entre a tensão crítica obtida na bancada e a tensão crítica obtida por reometria. Tal resultado pode ser evidenciado pelo fator de deslizamento que foi de 0,07. Por outro lado, no caso em que a temperatura inicial de aquecimento da amostra foi de 50 °C o fator de deslizamento foi de 0,22.

Os resultados obtidos estão em concordância com o trabalho de Lee *et al.* [49] que argumentam que tensão crítica para o reinício do escoamento em um tubo é próxima da TLE quando o

mecanismo de falha do gel é do tipo adesivo, ou seja, ocorre entre as paredes e o gel. Por ter sido utilizado um pistão, esse é o principal mecanismo envolvido, uma vez que a tensão é transmitida de maneira uniforme em toda a seção transversal do tubo. No caso em que o gel é deslocado por um líquido newtoniano pode ocorrer a percolação do líquido no gel resultando em uma falha coesiva da microestrutura. De fato, Rosso [50] concluiu que o pico de pressão observado no caso do deslocamento do gel com um fluido newtoniano é menor do que no caso em que o gel é deslocado por um fluido viscoplástico pois esse apresenta uma menor facilidade em percolar a estrutura gelificada.

Ronningsen [39] também obteve resultados coerentes entre experimentos de reinício de escoamento de petróleo parafínico realizados em bancada e no reômetro, a diferença entre os valores de tensão crítica entre os dois métodos varia entre 15 a 20 %. O autor enfatiza a necessidade de reproduzir as mesmas condições térmicas e de cisalhamento em ambos os casos. Adicionalmente, o autor defende que as medidas da TLE obtidas em reômetro e experimentos de reinício de escoamento em bancadas são métodos complementares.

A investigação do efeito da temperatura inicial de aquecimento foi realizada em bancada experimental por Rosso [50]. Na temperatura de 30 °C, a pressão necessária para reiniciar o escoamento apresenta um valor cerca de 6 vezes maior do que a 60 °C. Para a temperatura de 60 °C a diferença entre a pressão mínima para reiniciar o escoamento medida na bancada e estimada com a TLE obtida no reômetro foi de 28 %.

Para obter uma boa aderência entre os resultados obtidos na bancada e no reômetro é essencial garantir que em ambos os experimentos o óleo receba o mesmo tratamento térmico [39]. O encolhimento do óleo também deve ser levado em consideração, uma vez que pode resultar na perda de contato do gel com as paredes da tubulação implicando em estimativas de pressão para reinício do escoamento menores do que o valor real [54].

A tensão crítica obtida na bancada apresentou resultados próximos da TLE obtida por reometria. Essa concordância nos resultados pode ser atribuída a três fatores principais: correção do encolhimento do óleo e garantia de que o gel está em contato com a parede em toda a extensão do tubo, deslocamento do gel com um pistão (evitando a percolação de fluido deslocador no gel), controle do histórico térmico das amostras.

4 Conclusões

O presente trabalho trata de uma abordagem experimental para análise da tensão mínima necessária para o reinício de escoamento de materiais viscoplásticos em tubos. Foram analisadas amostras de Carbopol nas concentrações de 1%, 5%, 7,5%, 10% e um petróleo parafínico da costa brasileira. A medição da tensão limite de escoamento foi realizada mediante uma análise das *flowcurves*, obtidas em um reômetro de tensão controlada.

Com o propósito de avaliar a tensão mínima para o reinício do escoamento em tubos, foi projetada e montada uma bancada experimental. O controle preciso da tensão aplicada ao material foi obtido mediante aplicação de pressão a um êmbolo, sendo essa a principal diferença em relação aos demais trabalhos reportados na literatura, nos quais o deslocamento do gel é realizado mediante a injeção de um outro fluido em geral newtoniano.

Foi definido um critério com base na derivada da velocidade para determinar a tensão crítica em que ocorre o reinício do escoamento na bancada. Essa tensão crítica foi comparada com a TLE mediante emprego do fator de deslizamento $FD = (\tau_0 - \tau_c)/\tau_0$ que representa a diferença relativa entre a TLE obtida por reometria e a tensão crítica obtida na bancada.

Para o Carbopol, no caso do tubo liso, o deslizamento é significativo, esse fato foi evidenciado pelos valores elevados do fator de deslizamento. Para o caso do tubo rugoso, o fator de deslizamento reduz drasticamente, evidenciando o efeito do aumento na rugosidade do tubo na redução do fator de deslizamento. Adicionalmente, foi verificado que quanto maior a TLE do Carbopol maior o fator de deslizamento, resultado coerente com a lei de deslizamento de Navier.

No caso do petróleo parafínico, o aparato experimental construído um melhor controle de três efeitos que apresentam uma influência significativa nos ensaios experimentais de reinício de escoamento de petróleo parafínico em bancadas: o encolhimento do óleo, o mecanismo de deslocamento do gel e o controle de temperatura da amostra.

Os resultados obtidos na bancada mostraram que o fator de deslizamento do petróleo gelificado é menor do que o do Carbopol e portanto o gel de petróleo parafínico tem uma menor tendência de deslizamento.

Os resultados obtidos na bancada são um indicativo de que a TLE obtida por reometria pode ser adequada para estimar a pressão necessária para reinício do escoamento utilizando a equação $\Delta P = 4\tau_0 L/D$. Evidentemente, que as condições de tubo completamente preenchido com gel e este em contato com as paredes, histórico térmico similar entre as amostras e mecanismo de deslocamento do gel do tipo pistonado devem ser obedecidas.

5 Sugestões para trabalhos futuros

O aparato experimental construído nesse trabalho pode ser utilizado para outros trabalhos de investigação referentes ao reinício de escoamento de materiais viscoplásticos em tubos.

Relativamente ao escoamento de petróleo parafínico, sugere-se investigar a influência da concentração de parafinas na TLE e na tensão crítica para reinício do escoamento na bancada. Essa investigação pode ser realizada empregando um fluido sintético elaborado com diferentes concentrações de parafinas. Pode-se estabelecer uma relação entre o teor de parafinas no óleo e o fator de deslizamento.

Para o fluido sintético com diversos teores de parafinas, recomenda-se avaliar a influência da taxa de resfriamento buscando identificar também uma relação entre o fator de deslizamento e a taxa de resfriamento. Uma outra proposta de trabalho pode contemplar uma investigação da temperatura inicial de aquecimento do fluido sintético no fator de deslizamento.

Outros trabalhos futuros podem ser desenvolvidos, avaliando o escoamento de emulsões na bancada visando identificar as diferenças entre o fator de deslizamento no caso do petróleo parafínico gelificado e de uma emulsão gelificada. Por fim, indica-se a possibilidade de realização de testes de reinício de escoamento adicionando produtos químicos como solventes de parafinas, desemulsificantes e redutores de ponto de fluidez.

Referências

- 1 IEA. *World energy outlook 2016*. [S.l.]: IEA, 2016. ISBN 978926426495. Citado na página 12.
- 2 FRIGAARD, I.; VINAY, G.; WACHS, A. Compressible displacement of waxy crude oils in long pipeline startup flows. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Elsevier BV, v. 147, n. 1-2, p. 45–64, nov 2007. Citado na página 12.
- 3 LULLO, A. D. Discover a career: flow assurance. *SPE-0112-024-TWA*, 2012. Citado na página 12.
- 4 BROWN, L. D. Flow assurance: A pi3 discipline. *OTC-14010-MS*, 2002. Citado na página 12.
- 5 BINGHAM, E. C. An investigation of the laws of plastic flow. *Bulletin of the Bureau of Standards*, v. 13, p. 309 – 353, 1916. Citado na página 16.
- 6 HERSCHEL, W. H.; BULKLEY, R. Konsistenzmessungen von gummi-benzollösungen. *Kolloid-Zeitschrift*, Springer Nature, v. 39, n. 4, p. 291–300, aug 1926. Citado na página 16.
- 7 BARNES, H. A.; WALTERS, K. The yield stress myth? *Rheologica Acta*, Springer Nature, v. 24, n. 4, p. 323–326, jul 1985. Citado na página 16.
- 8 BARNES, H. A. The yield stress - a review or ' $\pi \propto \nu \tau \propto \rho \epsilon t$ ' - everything flows? *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Elsevier BV, v. 81, n. 1-2, p. 133–178, feb 1999. Citado na página 16.
- 9 HARTNETT, J. P.; HU, R. Y. Z. Technical note: The yield stress - an engineering reality. *Journal of Rheology*, v. 33, n. 671, 1989. Citado na página 16.
- 10 SCHURZ, J. The yield stress - an empirical reality. *Rheologica Acta*, v. 29, n. 2, p. 170–171, mar. 1990. ISSN 1435-1528. Citado na página 16.
- 11 ASTARITA, G. Letter to the editor: The engineering reality of the yield stress. *Journal of Rheology*, v. 34, n. 2, p. 275–277, 1990. Citado na página 16.
- 12 EDGEWORTH, R.; DALTON, B. J.; PARNELL, T. The pitch drop experiment. *European Journal of Physics*, v. 5, n. 4, p. 198, 1984. Citado na página 16.
- 13 COUSSOT, P. et al. Viscosity bifurcation in thixotropic, yielding fluids. *Journal of Rheology*, The Society of Rheology, v. 46, n. 3, p. 573–589, maio 2002. ISSN 0148-6055. Citado na página 17.
- 14 MOLLER, P. et al. An attempt to categorize yield stress fluid behaviour. *Philos Transact A Math Phys Eng Sci*, v. 367, n. 1909, p. 5139, nov. 2009. Citado 3 vezes nas páginas 17, 21 e 41.
- 15 OVARLEZ, G. et al. On the existence of a simple yield stress fluid behavior. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 193, p. 68–79, mar. 2013. ISSN 0377-0257. Citado 3 vezes nas páginas 17, 21 e 41.

- 16 MALKIN, A.; KULICHIKHIN, V.; ILYIN, S. A modern look on yield stress fluids. *Rheologica Acta*, Springer Nature, v. 56, n. 3, p. 177–188, sep 2016. Citado na página 17.
- 17 MENDES, P. S.; DUTRA, E. S. Viscosity function for yield-stress liquids. *Appl. Rheol.*, v. 14, n. 6, p. 296–302, 2004. Citado na página 17.
- 18 MENDES, P. R. de S. Modeling the thixotropic behavior of structured fluids. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Elsevier BV, v. 164, n. 1-3, p. 66–75, dec 2009. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 19.
- 19 BARNES, H. A. Thixotropy—a review. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Elsevier BV, v. 70, n. 1-2, p. 1–33, may 1997. Citado na página 18.
- 20 MEWIS, J. Thixotropy - a general review. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Elsevier BV, v. 6, n. 1, p. 1–20, jan 1979. Citado na página 18.
- 21 HOUSKA, M. *Engineering Aspects of the Rheology of Thixotropic Liquids*. Tese (Doutorado) — Czech Technical University of Prague, 1981. Citado na página 18.
- 22 MENDES, P. R. de S. Thixotropic elasto-viscoplastic model for structured fluids. *Soft Matter*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 7, n. 6, p. 2471, 2011. Citado na página 19.
- 23 MENDES, P. R. de S.; THOMPSON, R. L. A critical overview of elasto-viscoplastic thixotropic modeling. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Elsevier BV, v. 187-188, p. 8–15, nov 2012. Citado na página 19.
- 24 MENDES, P. R. de S.; THOMPSON, R. L. A unified approach to model elasto-viscoplastic thixotropic yield-stress materials and apparent yield-stress fluids. *Rheologica Acta*, Springer Nature, v. 52, n. 7, p. 673–694, apr 2013. Citado na página 19.
- 25 ROBERTS, G. P.; BARNES, H. A. New measurements of the flow-curves for carbopol dispersions without slip artefacts. *Rheologica Acta*, Springer Nature, v. 40, n. 5, p. 499–503, sep 2001. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 42.
- 26 KIM, J.-Y. et al. Rheological properties and microstructures of carbopol gel network system. *Colloid and Polymer Science*, v. 281, n. 7, p. 614–623, jul. 2003. ISSN 1435-1536. Citado na página 21.
- 27 ISLAM, M. T. et al. Rheological characterization of topical carbomer gels neutralized to different pH. *Pharmaceutical Research*, v. 21, n. 7, p. 1192–1199, jul. 2004. ISSN 1573-904X. Citado na página 21.
- 28 PIAU, J. M. Carbopol gels: Elastoviscoplastic and slippery glasses made of individual swollen sponges: Meso- and macroscopic properties, constitutive equations and scaling laws. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 144, n. 1, p. 1–29, jun. 2007. ISSN 0377-0257. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 42.
- 29 PUTZ, A. M. V.; BURGHELEA, T. I. The solid–fluid transition in a yield stress shear thinning physical gel. *Rheologica Acta*, Springer Nature, v. 48, n. 6, p. 673–689, may 2009. Citado na página 21.
- 30 LIU, Y.; BRUYN, J. R. de. Start-up flow of a yield-stress fluid in a vertical pipe. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. ISSN 0377-0257. Citado 5 vezes nas páginas 21, 23, 24, 41 e 48.

- 31 BARNES, H. A. A review of the slip (wall depletion) of polymer solutions, emulsions and particle suspensions in viscometers: its cause, character, and cure. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 56, n. 3, p. 221 – 251, 1995. ISSN 0377-0257. Citado na página 21.
- 32 DENN, M. M. Extrusion instabilities and wall slip. *Annu. Rev. Fluid Mech.*, Annual Reviews, v. 33, n. 1, p. 265–287, jan. 2001. ISSN 0066-4189. Citado na página 22.
- 33 KALYON, D. M. Apparent slip and viscoplasticity of concentrated suspensions. *J. Rheol.* 49(3), 2005. Citado na página 22.
- 34 PÉREZ-GONZÁLEZ, J. et al. Rheo-piv of a yield-stress fluid in a capillary with slip at the wall. *Rheologica Acta*, v. 51, n. 11, p. 937–946, dez. 2012. ISSN 1435-1528. Citado na página 22.
- 35 TAGHAVI, S. M. et al. Incomplete fluid-fluid displacement of yield stress fluids in near-horizontal pipes: Experiments and theory. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 167-168, p. 59–74, jan. 2012. ISSN 0377-0257. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 23.
- 36 ALBA, K. et al. Incomplete fluid-fluid displacement of yield-stress fluids. part 2: Highly inclined pipes. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 201, p. 80–93, nov. 2013. ISSN 0377-0257. Citado na página 22.
- 37 POUMAERE, A. et al. Unsteady laminar flows of a carbopol® gel in the presence of wall slip. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 205, p. 28–40, mar. 2014. ISSN 0377-0257. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 24.
- 38 SIERRA, A. G.; VARGES, P. R.; RIBEIRO, S. S. Startup flow of elasto-viscoplastic thixotropic materials in pipes. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 147, n. Supplement C, p. 427 – 434, 2016. ISSN 0920-4105. Citado 3 vezes nas páginas 23, 24 e 48.
- 39 RØNNINGSEN, H. P. Rheological behaviour of gelled, waxy north sea crude oils. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 7, n. 3, p. 177–213, maio 1992. ISSN 0920-4105. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 53.
- 40 EKWERIBE, C. K. et al. *Effect of System Pressure on Restart Conditions of Subsea Pipelines*. [S.l.]: Society of Petroleum Engineers, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 26.
- 41 PASO, K. G. Comprehensive treatise on shut-in and restart of waxy oil pipelines. *Journal of Dispersion Science and Technology*, v. 35, p. 1060–1085, maio 2014. Citado na página 24.
- 42 CHANG, C.; BOGER, D. V.; NGUYEN, Q. D. The yielding of waxy crude oils. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, American Chemical Society (ACS), v. 37, n. 4, p. 1551–1559, apr 1998. Citado na página 24.
- 43 HÉNAUT, I.; VINCKÉ, O.; BRUCY, F. Waxy crude oil restart: Mechanical properties of gelled oils. In: *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. [S.l.]: Society of Petroleum Engineers, 1999. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 49.
- 44 MARCHESINI, F. H. et al. Rheological characterization of waxy crude oils: Sample preparation. *Energy & Fuels*, American Chemical Society (ACS), v. 26, n. 5, p. 2566–2577, may 2012. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 34.
- 45 RØNNINGSEN, H. P. Rheology of petroleum fluids. *Ann. Trans. Nord. Rheo. Soc.*, v. 20, p. 11–18, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 25.

- 46 TARCHA, B. A. et al. Critical quantities on the yielding process of waxy crude oils. *Rheologica Acta*, Springer Nature, v. 54, n. 6, p. 479–499, jan 2015. Citado 3 vezes nas páginas 24, 33 e 35.
- 47 WARDHAUGH, L. T.; BOGER, D. V. The measurement and description of the yielding behavior of waxy crude oil. *Journal of Rheology*, Society of Rheology, v. 35, n. 6, p. 1121–1156, aug 1991. Citado na página 25.
- 48 LUTHI, I. F. Waxy crude oil characterization and experimental study of the restart of a line blocked with gelled waxy crude. In: *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. [S.l.]: Society of Petroleum Engineers, 2013. Citado 3 vezes nas páginas 25, 26 e 27.
- 49 LEE, H. S. et al. Waxy oil gel breaking mechanisms: Adhesive versus cohesive failure. *Energy & Fuels*, American Chemical Society (ACS), v. 22, n. 1, p. 480–487, jan 2008. Citado 6 vezes nas páginas 25, 26, 27, 30, 49 e 52.
- 50 ROSSO, N. de. *Análise experimental do reinício do escoamento de petróleo paraafínico em tubulações*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 53.
- 51 EKWERIBE, C. K. et al. Effect of system pressure on restart conditions of subsea pipelines. In: *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. [S.l.]: Society of Petroleum Engineers, 2008. Citado na página 26.
- 52 GEEST, C. V. D. et al. The influence of compressibility and shrinkage in the start-up of a flow of gelled waxy crudes in pipelines. In: *OTC Brasil*. [S.l.]: Offshore Technology Conference, 2015. Citado na página 26.
- 53 EKWERIBE, C. K. et al. Interim report on pressure effect on waxy-crude pipeline-restart conditions investigated by a model system. *SPE Projects, Facilities & Construction*, Society of Petroleum Engineers (SPE), v. 4, n. 03, p. 61–74, sep 2009. Citado na página 26.
- 54 PHILLIPS, D. A. et al. Novel approaches to waxy crude restart: Part 1: Thermal shrinkage of waxy crude oil and the impact for pipeline restart. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Elsevier BV, v. 77, n. 3-4, p. 237–253, jun 2011. Citado 3 vezes nas páginas 27, 49 e 53.
- 55 PHILLIPS, D. A. et al. Novel approaches to waxy crude restart: Part 2: An investigation of flow events following shut down. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Elsevier BV, v. 77, n. 3-4, p. 286–304, jun 2011. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 49.
- 56 MAGDA, J. J. et al. Time-dependent rheology of a model waxy crude oil with relevance to gelled pipeline restart†. *Energy & Fuels*, American Chemical Society (ACS), v. 23, n. 3, p. 1311–1315, mar 2009. Citado na página 27.
- 57 CHANG, C.; NGUYEN, Q.; RØNNINGSEN, H. P. Isothermal start-up of pipeline transporting waxy crude oil. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Elsevier BV, v. 87, n. 2-3, p. 127–154, nov 1999. Citado na página 27.
- 58 DAVIDSON, M. R. et al. A model for restart of a pipeline with compressible gelled waxy crude oil. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Elsevier BV, v. 123, n. 2-3, p. 269–280, nov 2004. Citado na página 28.

- 59 VINAY, G.; WACHS, A.; AGASSANT, J.-F. Numerical simulation of weakly compressible bingham flows: The restart of pipeline flows of waxy crude oils. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Elsevier BV, v. 136, n. 2-3, p. 93–105, jul 2006. Citado na página 28.
- 60 VINAY, G.; WACHS, A.; FRIGAARD, I. Start-up transients and efficient computation of isothermal waxy crude oil flows. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Elsevier BV, v. 143, n. 2-3, p. 141–156, may 2007. Citado na página 28.
- 61 WACHS, A.; VINAY, G.; FRIGAARD, I. A 1.5d numerical model for the start up of weakly compressible flow of a viscoplastic and thixotropic fluid in pipelines. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Elsevier BV, v. 159, n. 1-3, p. 81–94, jun 2009. Citado na página 28.
- 62 VINAY, G.; WACHS, A.; FRIGAARD, I. Start-up of gelled waxy crude oil pipelines: A new analytical relation to predict the restart pressure. In: *Asia Pacific Oil and Gas Conference & Exhibition*. [S.l.]: Society of Petroleum Engineers, 2009. Citado na página 28.
- 63 NEGRÃO, C. O.; FRANCO, A. T.; ROCHA, L. L. A weakly compressible flow model for the restart of thixotropic drilling fluids. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Elsevier BV, v. 166, n. 23-24, p. 1369–1381, dec 2011. Citado na página 28.
- 64 MENDES, P. R. de S. et al. Startup flow of gelled crudes in pipelines. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Elsevier BV, v. 179-180, p. 23–31, jul 2012. Citado na página 28.
- 65 MENDES, R.; VINAY, G.; COUSSOT, P. Yield stress and minimum pressure for simulating the flow restart of a waxy crude oil pipeline. *Energy & Fuels*, American Chemical Society (ACS), v. 31, n. 1, p. 395–407, jan 2017. Citado na página 28.
- 66 BORGHI, G.-P. et al. Prediction and scaleup of waxy oil restart behavior. In: *International Symposium on Oilfield Chemistry*. [S.l.]: Society of Petroleum Engineers, 2003. Citado na página 29.
- 67 VARGAS, G. G. et al. Emulsion effects on the yield stress of gelled waxy crude oils. *Fuel*, v. 222, p. 444–456, jun. 2018. ISSN 0016-2361. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 42.